Über die Dampfdrucke... verdünnter wässriger Lösungen

Otto Eppenstein



Über die Dampfdruckerniedrigung verdünnter wässriger Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

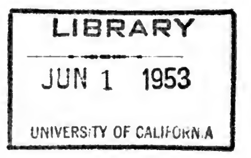
der

Philosophischen Facultät der Universität Jena

vorgelegt von

Otto Eppenstein

aus Breslau.



Breslau 1900.

Dr. R. Galle's Buchdruckerei. Breslau, Matthiasstrasse 29.

Genehmigt von der philosophischen Fakultät der Universität Jena auf Antrag des Herrn Professor Dr. Winkelmann.

Jena, den 4. Mai 1900.

Geheimer Hofrath Professor Dr. Winkelmann,
d. Z. Dekan.

Die Dampfdruck-Erniedrigung der Lösungen zu bestimmen, ist von Wichtigkeit in Folge ihres Zusammenhangs mit dem osmotischen Druck, der Gefrierpunkts-, Siedepunkts-, Löslichkeitsveränderung, welche bei den wässerigen Lösungen ausserdem in Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit stehen; besonders auch wegen neuerdings mehrfach beobachteter Abweichungen von den Werthen, die die Dampfspannung der Lösungen nach einer vielfach bewährten Theorie besitzen soll.

Nach Raoult und Van t' Hoff ist, wenn n und N die Zahlen der betheiligten gelösten und Wassermoleküle sind, und p_0 und p' den Dampfdruck des Wassers und der Lösung bedeuten:

$$\frac{p_0 - p'}{p'} = \frac{n}{N}.$$

Für Electrolyte ist jedoch:

$$\frac{p_0 - p'}{p'} = i\,\frac{n}{N},$$

und dieses i hängt mit dem Activitätscoefficienten der Dissociationstheorie, α, und der Zahl der Jonen, in die sich ein Molekül spaltet, k, so zusammen:

$$i = 1 + (k-1)\,\alpha.$$

i ist das Verhältniss der osmotischen Arbeit des electrolytischen zu der eines nicht electrolytischen (etwa gr-) Moleküls; für nicht electrolytische Lösungen ist $i = 1$.

Man hat also, da α nach der Auffassung von Arrhenius bei grösserer Verdünnung wächst, dann auch ein Wachsen von i zu erwarten; oder eine Abnahme von $\frac{p_0 - p'}{p'}$, die langsamer ist als die der Concentration.

Die theoretisch erwünschte Messung ist daher die von

$$\frac{p_0 - p'}{p'}.$$

Man hat entweder p_0 und p'
oder $p_0 - p'$
oder endlich $\frac{p_0 - p'}{p'}$ $\left(\text{oder } \frac{p_0 - p'}{p_0}\right)$ direct bestimmt.

I. Die Methoden und ihre Geschichte.

1. Eigentliche Druckmessungen.

a) Bestimmungen von p_0 und p' wurden im leeren Raume des Barometers ausgeführt. (Gay Lussac[1], Prinsep[1], von Babo[1], Wüllner[1], Pauchon[2], Tamman[3], Emden[4]) u. A. machten immer genauere Bestimmungen, unterstützt durch die gleichartigen Messungen von Regnault und Magnus u. v. a. an reinen Flüssigkeiten; die Gesetze von v. Babo und Wüllner wurden entdeckt, denen Raoult das seinige, aus der Untersuchung alkoholischer und ätherischer Lösungen abgeleitete, hinzufügte. Die Discussion zwischen Tamman und Emden[5]) lässt die Schwierigkeiten der Methode erkennen. Jeder Rest von

1) Winkelm's Hdb. II, 2. S. 717.

2) Compt. rend. 89, S. 752.

3) W. A. 24, S. 523 (1885); Mém. de l'Ac. de St. Petersbourg 35. (1887).

4) W. A. 31, S. 145. (1887).

5) W. A. 36, S. 692; 38, S. 447. (1889).

Luft in den Lösungen verursachte Fehler, hier wie in allen Methoden der directen Druckmessung; Tamman schätzt die Grösse der Luftblase. Die Beobachtungen wurden meist zwischen Zimmer-Temperatur und 100° gemacht. Bei niedrigen Temperaturen versagt die Methode gänzlich schon bei concentrierteren wässerigen Lösungen. Nun ist aber z. B. für eine nicht dissociirte Normallösung etwa

$$\frac{p_0 - p'}{p'} = 0{,}02.$$

Für Wasser: p_0 bei 15° etwa 13 mm

$p_0 - p' = 0{,}26$ mm

und dies ist schon der doppelte durchschnittliche Ablesungsfehler Tammans; bei 100° freilich ist $p_0 - p'$ etwa = 15 mm.

β) $p_0 - p'$ bestimmte Moser[1]) direct, indem er von zwei U-Röhren die eine mit Wasser, die andere mit Lösung füllte, einen Schenkel der einen mit einem der andern verband und die beiden übrigen schloss, nachdem die Luft aus allen ausgepumpt war. Aus der Differenz der Niveauunterschiede ergab sich die Dampfdruck - Erniedrigung. Einen ganz ähnlichen Apparat hat später Lord Kelvin[2]) angegeben. Die Benutzung des Wassers und der Lösung als Manometerflüssigkeit machte die Methode 13 mal genauer als die vorigen und gestattete niedrigere Temperaturen. In noch vollkommenerer Weise benutzte Bremer[3]) mit der 15fachen Genauigkeit des Quecksilbermanometers Niveauunterschiede von Oelsäulen zur Messung von $p_0 - p'$ zwischen 13° und 68° für etwa 0,7-, 1,6- 2,2-fach normale $Ca\,Cl_2$-Lösungen. Er erhielt eine Abweichung vom Wüllner'schen Gesetze, die der nach der Dissociationstheorie zu erwartenden gerade entgegengesetzt war; i wuchs mit der Concentration.

1) W. A. 14, S. 72. (1881).

2) Zeitschr. f. Instr.-Kde. 17, S. 122. (1897).

3) Rec. de Tr. Chim. des Pays-Bas, 6, S. 122. (1887).

Eine noch bedeutendere Verbesserung des Flüssigkeitsmanometers wurde von Smits[1]) zur Bestimmung von $p_0 - p'$ benutzt. Der Druckunterschied, der gewöhnlich durch das Gewicht einer Flüssigkeitssäule, genauer durch die Gewichtsdifferenz einer Flüssigkeits- und einer Luftsäule ausgeglichen wird, wird bei diesem von Kretz angegebenen Druckmesser (s. Lehrb. d. Physik von Violle, deutsche Ausgabe, Bd. 2, S. 852) im Wesentlichen durch die Gewichtsdifferenz zweier Flüssigkeitssäulen von nahezu gleichem spezifischen Gewichte compensirt. Die Empfindlichkeit des Smits'schen „Mikromanometers" war die 30fache des Wasser-, die 400fache des Quecksilbermanometers; sie ist die höchste bisher zu Spannkraftversuchen benutzte. Smits untersuchte $^1/_{100}$- bis mehrfach normale Lösungen von Na Cl, KOH, Rohrzucker bei 0°. Auch bei ihm wachsen die molekularen Dampfdruck-Erniedrigungen mit der Concentration, entgegen der Dissociationstheorie, und zwar am schnellsten in dem verdünntesten Gebiete, zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{10}$ Normalität, (das Smits bisher allein genauer untersucht hat), wo diese Abweichung am wenigsten zu erwarten war.

γ) *Die Grösse* $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ endlich wurde von Dieterici[2]) bestimmt. Er benutzte eine mit einer Membran verschlossene Büchse, ähnlich der eines Aneroids, in einem geschlossenen Raume, und beobachtet die Ausbauchungen der Membran mittels einer Spiegelübertragung; der Innen- sowie der Aussenraum sind luftleer und können mit dem Dampfe der Lösung oder des Wasser erfüllt oder völlig getrocknet werden. Indem Dieterici die Proportionalität zwischen Ausschlag und Druckdifferenz nachweist, zeigt er, dass er durch Division des Ausschlags zwischen Lösung und Wasser und des Ausschlags zwischen Wasser und Trockne die Grösse $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ erhält. Er untersucht bei 0° eine An-

[1]) Untersuch. m. d. Mikromanometer. Inaug.-Diss. Giessen. 1896.
[2]) W. A. 50, S. 47 (1893).

zahl Lösungen von normaler bis zu 40fach normaler Concentration hin (1893); später[1]) vergrösserte er die Genauigkeit seines Druckmessers bedeutend und untersuchte (bei 0°) Lösungen bis zur $^1/_{10}$ Normalität, auch noch verdünntere. Er wiederholte neuerdings[2]) diese Versuche nach weiteren Verbesserungen des Apparats. Auch Dieterici erhält dieselbe Abweichung von der Dissociationstheorie wie die genannten Vorgänger.

2. Temperatur-Aenderung.

Zahlreich sind die *indirecten Methoden*, die zur Bestimmung der Dampfdruck-Erniedrigung theils angewandt, theils vorgeschlagen wurden. Kennt man den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck des Lösungsmittels und der Temperatur, so kann man statt der Aenderung des ersteren durch den gelösten Stoff die Aenderung der Temperatur bestimmen, welche den Dampfdruck der Lösung auf einen bekannten Werth bringt.

Dies ist die Grundlage der Methoden, die die *Siedepunkts-Erhöhung* und die *Gefrierpunkts - Erniedrigung* bestimmen. (Die letztere ist die Bestimmung der Temperatur - Erniedrigung, bei der der Dampfdruck der Lösung gerade dem des Eises gleich wird.*)) Zu diesen beiden Methoden, die hier nicht verfolgt werden können, gesellt sich als einfache Umkehrung der Siedepunkts - Bestimmung die *Ermittelung des Taupunktes* in einem vom Dampfe der Lösung erfüllten Raum: Wird dort der Unterschied des Dampfdrucks der Lösung und des Wassers durch Erwärmung der Lösung ausgeglichen, so erfolgt dies hier gewissermassen durch Abkühlung des Wassers. Auf diese

[1]) W. A. 62, S. 616. (1897). [2]) W. A. 67, S. 859. (1899).

*) Diese üblichste Definition der Gefrierpunkts - Erniedrigung (Temperatur-Unterschied zwischen dem dreifachen Punkte einer bestimmten Lösung und dem des Wassers, wobei die Drucke verschieden sind) unterscheidet sich (praktisch nicht merklich) von der, die den Messungen zu Grunde liegt und die z. B. Planck (Thermodynamik, 1897, S. 191) giebt: Differenz der Temperaturen, wo Lösung, bezw. Wasser bei demselben Druck mit Eis coexistiert.

Weise wurden von Charpy[1]) und von Ewan und Ormandi[2]) eine Anzahl Bestimmungen gemacht, von denen die letzteren etwa die Genauigkeit des Wassermanometers haben mögen.

Früher schon hatte R. v. Helmholtz[3]) dasselbe Ziel, die Ermittelung des Sättigungspunktes für den Dampf aus der Lösung, auf einem andern interessanten Wege erreicht. Er mass diejenige *adiabatische Druckerniedrigung* des Gemisches von Luft und Dampf, bei der sich die erste Nebelbildung zeigt, bei der also eine aus der Grösse der Druckabnahme zu berechnende Endtemperatur erzeugt wird, die mit der Sättigungstemperatur zusammenfällt.

3. Dichtigkeitsbestimmung.

Eine *dritte Gruppe von Methoden* ersetzt die Bestimmung des Drucks durch die der *Dichtigkeit*, wobei das Verhältniss dieser beiden Grössen, die sogen. „*Dichte*", zur Berechnung von $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ als constant, von $p_0 - p'$ oder p' auch als bekannt vorausgesetzt wird.

a) Indem wir die gewöhnlichen Methoden der Dichtigkeitsbestimmungen übergehen, die uns hier weder historisch noch praktisch interessieren, betrachten wir zuerst die Methoden, die sich eines *geschlossenen Gefässes* bedienen, dessen Inhalt das Volumen des darin entwickelten Dampfes und vorher bekannt ist. Die Abnahme der verdampfenden Flüssigkeit oder die Zunahme eines Absorptionsmittels giebt das Gewicht des Dampfes. Diese einfachste älteste Methode (Saussure[4]), Gehalt der Luft), die in neuester Zeit Beckmann[5]) bei ätherischen Lösungen zur Bestimmung von $\frac{p_0 - p'}{p'}$ und damit des Molekulargewichts gelegentlich benutzt hat, reicht unter gewöhnlichen Umständen für unsere Zwecke nicht aus.

---

[1]) Compt. A. rend. 111, S. 102. (1890).

[2]) J. Chem. Soc. 61, S. 769. (1892).

[3]) W. A. 27, S. 508. (1886).

[4]) Pogg. A. XIX, S. 395.

[5]) Zeitschr. phys. Chem. 4, S. 537. (1889).

Dieterici[1]) verfeinerte sie, indem er statt des Gewichts des verdampften Wassers die absorbierte Wärme in einem Bunsen'schen Eiscalorimeter bestimmte; auch ermittelte er die Differenz der Dichtigkeiten direct, indem er die durch die Lösung von 0° erzeugte Feuchtigkeit nachher durch reines Wasser auf das Maximum erhöhte. Sein (stets luftleeres) Volumen war 15 lit.; er konnte dann auf 0,005 mm Hg genau beobachten. Die Dichtigkeit des aus reinem Wasser entsandten Dampfes kannte er aus früheren ähnlichen Versuchen; so bestimmte er $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ bei zahlreichen Lösungen von einfacher bis zehnfacher Normalität, und die Uebereinstimmung mit Tammans bei 100° erhaltenen Werten bestätigte das v. Babo'sche Gesetz.

b) Da die Genauigkeit unserer Methode mit der Grösse des angewendeten Volumens wächst, so steigerte man sie bald (bei der Untersuchung des CO_2-Gehaltes der Luft), in dem man, bevor man die Menge der absorbirten Luftart bestimmte, das Gefäss nicht einmal, sondern mehrmals mit derselben füllte und die Absorption vor sich gehen liess. Dies war der einfache Uebergang zu einer andern, der ***„Methode der Mitführung“*** (Ostwald). Ihr Erfinder dürfte Brunner[2]) sein, der damit den Wassergehalt der Luft bestimmte.

α) Absolute Dichtigkeitsbestimmungen. Zu diesem Zwecke wurde die *Methode der Mitführung* von Schmeddingk[3]) und nachher von Regnault[4]) benutzt. Ein Aspirator, bestehend aus einem Gefäss von bekanntem Volumen mit ablaufendem Wasser, saugte Luft, die bei bekannter Temperatur mit Wasser gesättigt war, durch einige Röhren mit Schwefelsäure. Shaw[5]) bediente sich dieser Methode

[1]) W. A. 42, S. 513. (1891).

[2]) Pogg. A. 20, S. 274.

[3]) Pogg. A. 27, S. 40.

[4]) Ann. de chim. et de phys. (3) 15. (1845).

[5]) Cambr. Phil. Traus. 14; Phil. Traus. R. Soc. Lond. 179,73 (1888).

zum Zwecke der Temperaturbestimmung und bemerkte einige Fehlerquellen. In neuester Zeit hat Pfaundler[1]) auf dieselbe Weise den Quecksilberdampf untersucht.

Tamman[2]), der Regnault's Versuche wiederholt und auf Fehler in ihrer Berechnung aufmerksam macht, versucht zuerst ihre Anwendung auf Lösungen. Man hatte bis dahin den Luftstrom stets *über* die verdampfende Flüssigkeit (oder mit ihr benetzte Schwamm- und Zeugstücke) geleitet. Tamman erhält für Lösungen, die er in dieser Weise untersucht, zu kleine Dampfspannungen, was er sich aus den oberflächlichen Gehaltsänderungen sofort erklärt. Er wagte es aber nicht, die Luft *durch* die Lösungen zu leiten, weil er von Druckschwankungen und dem Anspritzen von Tropfen an die Gefässwände einen ungünstigen Einfluss auf die Genauigkeit seiner Resultate befürchtet. Daher kann er nur gesättigte Lösungen anwenden, deren Uebersättigung verhindert wird; von diesen macht er eine Anzahl Bestimmungen. — Später hat Linebarger[3]) den Dampfdruck von Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten untersucht, indem er aus deren Gewichtsverluste und dem Volum der *durch* die Flüssigkeit geleiteten Luft die durchschnittliche Dichte des Dampfgemisches berechnete, das er ausserdem analysierte.

β) Bestimmung der relativen Dichtigkeitsabnahme (bezw. $\frac{p_0 - p'}{p_0}$.) Schon vorher hatte Ostwald die erste brauchbare auf der Dichtigkeitsbestimmung beruhende Methode angegeben und Walker[4]) sie ausgearbeitet. Zwei Liebig'sche Kugelapparate waren mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, ein dritter mit reinem Wasser; die Luft wurde durch diese Apparate und zuletzt durch eine U-Röhre voll mit Schwefelsäure getränkter Bimstein-

---

[1]) W. A. 63.

[2]) W. A. 33, S. 322. (1888).

[3]) Zeitschr. phys. Chem. 18, S. 686. (1895).

[4]) Zeitschr. phys. Chem. 2, S. 602. (1888).

stückchen durchgesaugt. Die während des Versuchs erfolgende Abnahme des dritten Kugelapparates, getheilt durch die Zunahme der U-Röhre, ergab $\frac{p_0 - p'}{p_0}$.

Drei solche Apparate hingen in einem Pappkasten, der in einem Kasten aus Eisenblech stand. Die Temperatur war die des Zimmers, 18—25°. Es wurden meist normale, auch doppelt und dreifach normale Lösungen untersucht. Mehrere bei derselben Normallösung erhaltene Zahlen stimmen im Durchschnitt bis auf 1%.

Mit geringen Abänderungen haben sich Will und Bredig[1]) dieser Methode bedient, um die Dampfdruck-Erniedrigung verschiedener organischer Substanzen in Alkohol zu ermitteln; ihre Absicht war jedoch vorzugsweise die Molekulargewichtsbestimmung.

Ausser dem gelegentlich auf die Dampfspannungen der von Regnault untersuchten Schwefelsäurelösungen angewandten Verfahren Müller-Erzbach's[2]) zur Bestimmung des Kristallwassergehalts wollen wir noch kurz zwei Methoden erwähnen, welche die Dampfdrucke der Lösungen nicht direct geben, sondern noch einer Aichung und daher einer der früheren Methoden zur Ergänzung bedürfen. Ostwald[3]) schlägt vor, ein Saussure'sches Hygrometer in einem vom Dampf der Lösung erfüllten Raume zu beobachten, während G. Lobry de Bruyn[4]) die Lösung im Vakuum neben Schwefelsäure bringt, deren Zusammensetzung am Schlusse des Versuchs bestimmt wird, wenn kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Deren Dampfspannung ist dann gleich der unbekannten.

---

[1]) Chem. Ber. 22, S. 1084. (1889).
[2]) W. A. 24.
[3]) Zeitschr. phys. Chem. 2, S. 436.
[4]) Rec. des Trav. chim. des Pays Bas 10, S. 132 (1891).

Ueberblicken wir die ***Resultate*** aller dieser Versuche, so zeigt sich sofort, dass alle Beobachter bei den meisten der von ihnen untersuchten (electrolytischen) Stoffe und Concentrationen einen Widerspruch mit der Dissociationstheorie gefunden haben (Tamman, Emden, Bremer, Smits, Dieterici, bis auf die Arbeit von 99). i wächst mit dem Gehalt der Lösungen.

Die Theorieen von t'Hoff und Arrhenius sollen jedoch nur für verdünnteste Lösungen gelten. Man kann nicht erwarten, dass für den osmotischen Druck, der gleich dem Gasdruck ist, die Gesetze bei 22 Atm. gelten, die jener bei 1 Atm. erfolgt. 22 Atm. beträgt aber der osmotische Druck einer Normallösung eines Nichtelectrolyten. Abegg[1]) warnt vor Extrapolationen in das Gebiet grösserer Verdünnung.

Betrachten wir daher die Resultate der bisher allein zu grösseren Verdünnungen vorgeschrittenen Forscher, Dieterici und Smits.

Wir vergleichen auch für Nichtelectrolyte die von ihnen für i erhaltenen Werte, indem wir setzen:

$$i = \frac{p_0 - p'}{p_0} : \frac{c}{1000/_{18}}; \quad \text{und } p_0 = 4{,}618,$$

was wir auch in Folgendem stets thun werden.*)

Zum Vergleich mit der Theorie ist zu bemerken:

Allerdings ist bei höheren Concentrationen nicht $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ der „osmotischen Arbeit" proportional, sondern $lg \frac{p_0}{p'}$; und

$$lg \frac{p_0}{p'} = \frac{p_0 - p'}{p'} \left(1 - {}^1/_2 \frac{p_0 - p'}{p'}\right)$$

$$= \frac{p_0 - p'}{p_0} \left(1 + {}^1/_2 \frac{p_0 - p'}{p_0}\right)$$

---

[1]) W. A. 64, 486 (1898).

*) Die hier nach Smits berechneten i weichen von den von ihm selbst berechneten um Teile von Prozenten ab, die Abweichung ist bei Na Cl unregelmässig.

Der Widerspruch mit der Theorie wird desto auffallender, wenn auch die mit $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ berechneten i mit der Concentration wachsen.

c ist die sogenannte Raoult'sche Concentration: Die Anzahl gelöster gr-Moleküle auf 1000 gr Lösungsmittel.

Verschiedene Definitionen der osmotischen Arbeit erfordern verschiedene Concentrationsberechnungen (Abegg, Z. f. phys. Chem. 15, S. 215, S. 248—252; Abbot und Noyes, dies. Zeitschr. 23, S. 74.) Mit der *Concentration von Arrhenius* (c_a = Anzahl gelöster Molekeln im Liter Lösung) wird bei den unten angeführten Na Cl-Lösungen die der Theorie widersprechende Aenderung des i noch bedeutender. Denn

z. B. zu $c = 1{,}8327$ gehört $c_a = 1{,}771$,
zu $c = 0{,}1768$ gehört $c_a = 0{,}1763$.

Rohrzucker-Lösungen.

Normalität = c	Dieterici 97	Dieterici 99*)	Smits
1,8821			1,116 ± 0,001
1,0122		1,09	
0,991	1,06 ± 0,01		
0,7791			1,001 ± 0,001
0,506	0,96 ± 0,02		
0,4993		1,05	
0,2834			1,005 ± 0,004
0,2653		1,01	
0,255	0,94 ± 0,05		
0,17286			1,002 ± 0,007
0,1506		1,01	
0,116	0,80 ± 0,10		
0,08482			1,001 ± 0,014
0,04629			1,01 ∓ 0,03
0,02138			1,01 ∓ 0,06

*) Die Fehlerintervalle sind nicht angegeben, da die beanspruchte Genauigkeit dieselbe wie in der Arbeit von 97 ist.

Na Cl-Lösungen.

Normalität = c	Dieterici 97	Dieterici 99	Smits
1,8317			1,771 ± 0,001
1,8227			1,765 ∓ 0,001
0,9788		1,82	
0,964	1,77 ± 0,01		
0,8914			1,720 ± 0,002
0,8854			1,719 ∓ 0,002
0,490		1,82	
0,454	1,73 ± 0,02		
0,35586			1,700 ± 0,004
0,2996		1,81	
0,294	1,76 ± 0,04		
0,2176		1,78	
0,1768			1,684 ± 0,008
0,154	1,58 ± 0,08		
0,1500		1,80	
0,0976		1,88	
0,08813			1,670 ± 0,017
0,0732	1,46 ± 0,17		
0,0690		1,83	
0,03638			1,623 ± 0,040
0,03546			1,608 ∓ 0,041
0,02842			1,46 ∓ 0,05
0,01995			1,41 ∓ 0,07

Dieterici 97 und Smits zeigen die Abweichung von der Theorie; Dieterici 99 dagegen nicht. Smits zeigt sie auch in Verdünnungen, bei denen die obigen Einwände nicht aufrecht erhalten werden können, und legt den Versuchen eine Genauigkeit bei, die den Widerspruch als sicher constatirt erscheinen lässt. Diese Genauigkeit wird gerechtfertigt durch den guten Gang der Resultate. Dieterici betont in beiden Arbeiten, dass die absoluten Werthe nicht denselben Anspruch auf Genauigkeit machen, wie die Verhältnisse der für verschiedene Concentrationen gefundenen. Aber auch diese zeigen selbst in der 97er Arbeit keine gute Uebereinstimmung mit Smits; doch

kann man beide kaum vergleichen in Folge der sehr verschiedenen beanspruchten Genauigkeiten. Der letztere Umstand ist aber schwer zu erklären: Denn Dieterici's Druckmesser war nicht viel unempfindlicher als der von Smits; aber Dieterici findet (durch Controllmessungen) ein Fehlerintervall, das viel grösser ist, als das vom Druckmesser herrührende (20 mal so gross als das von Smits.) (Die bei Smits angeführten Fehler sind die höchstmöglichen, bei Dieterici sind es die wahrscheinlichen.) Er führt das auf Temperaturdifferenzen zurück, obwohl er die grösste Sorgfalt auf sein Bad von 0° verwendet; über dieses ist bei Smits nichts zu finden.

Der Widerspruch gegen eine sonst so bewährte Theorie, die geringe Zahl der mit grösserer Genauigkeit untersuchten Lösungen, die Unterschiede in den Ergebnissen der Beobachter, noch mehr fast der in der erreichten Genauigkeit, fordern zur Anstellung neuer Untersuchungen auf.

Die Nachteile aller directen Druckmessungen bestehen in der Schwierigkeit, alle Luft aus den Lösungen zu entfernen, worauf Smits am Schlusse seiner Untersuchungen zu sprechen kommt; sodann in der Wirkung der Wände, die Regnault bereits kennt, Shaw (l. c.) sowie besonders Galitzine (Ueb. d. Dalton'sche Gesetz, W. A. 41, S. 611) beschreibt und Dieterici in der letzten Arbeit erwähnt. Die Wirkung kann im Allgemeinen chemischer Natur sein (Warburg und Ihmori[1])), oder von der Gestalt (Krümmung) der Wandfläche, also ihrer Rauhheit oder Glätte und dem Vorhandensein kapillarer Spalten (nach dem Theorem von Thomson[2]) und den Erfahrungen von van der Mensbrugghe[3]) u. A.) abhängen.

Alle diese Fehler vermeidet die *Methode der Mitführung.* Luft in den Lösungen oder im Wasser schadet nichts, weil nur der Partialdruck des Wasserdampfs gemessen wird.

[1]) W. A. 27, S. 504.

[2]) Winkelm's Hdb. II, 2, S. 720.

[3]) Bull. Ac. Belg. (3) 19, 1890.

(Genaueres s. u.) Der Einfluss der Wände kann zum grössten Theil (in viel kürzerer Zeit als bei allen statischen Versuchen) unschädlich gemacht werden, weil man vor Beginn des Versuchs den grössten Theil der Wandfläche bereits von dem Strome feuchter Luft bespülen lassen kann. Die schwierige Druckmessung wird durch eine Wägung ersetzt, deren Genauigkeit desto mehr gesteigert wird, je länger man den Luftstrom in Thätigkeit erhält.

Auf Veranlassung von Herrn Geh. Hofrath Professor Winkelmann habe ich versucht, diese Methode zur Untersuchung verdünnter Lösungen auszuarbeiten. Bei Walker, der im Wesentlichen nicht unter normale Lösungen heruntergegangen ist, enthält sie, wie im Folgenden gezeigt werden soll, einen Fehler, der die Bestimmungen um so stärker fälscht, je verdünnter die Lösung ist, während sie unter einander sehr gut übereinstimmen.

Die *Aufgabe der vorliegenden Arbeit* war, bei einer Temperatur von 0^0 das Gebiet zwischen normaler und $^1/_{10}$-normaler Concentration der Messung zu unterwerfen, um dort Vergleiche mit den Zahlen von Dieterici und Smits vorzunehmen, ferner aber auch festzustellen, bis zu welchen Verdünnungen man überhaupt mit dieser Methode vordringen könnte, zur Prüfung der eigentlichen Lösungstheorie, gegen die die Resultate von Smits zu sprechen scheinen, und deren Bestätigung der experimentell viel leichteren Untersuchung concentrierterer Lösungen wohl vorhergehen muss, für welche ja auch schon theoretische Ansätze gegeben worden sind.

Herrn Geh. Hofrath Prof. Winkelmann bin ich für die Ueberweisung der Aufgabe und die gütige Unterstützung bei der Ausführung zu grossem Danke verpflichtet.

Nachtrag.

Vor dem Abschlusse waren folgende Arbeiten mir nicht mehr zugänglich, die deshalb nicht benutzt werden konnten:

Boldingh, Maandbl. voor Naturw. 21, 1897: Ueber die Abweichungen der Gesetze verdünnter Lösungen.

Eine neue Untersuchung von Smits, in der nach dem Referat in den Beibl. zu W. A. die früheren Ergebnisse bestätigt werden.

II. Die Methode der Mitführung.

1. Bei der ersten Betrachtung der Aufgabe, mit der Methode der Mitführung die Dampfdruckerniedrigungen zu untersuchen, bietet sich folgende Lösung dar: Man leitet einen Luftstrom durch Wasser, darauf durch Schwefelsäure, die die mitgeführte Feuchtigkeit aufnimmt und zu bestimmen gestattet; danach durch die Lösung und wieder durch Schwefelsäure, in deren Gewichtszunahme man die Menge des aus der Lösung entwickelten Wasserdampfes erhält. Nimmt man nun für den Wasserdampf in den beiden Dichtezuständen, in denen er über reinem Wasser und über der Lösung angetroffen wird, das Dalton'sche Gesetz als gültig an, wonach der Druck des Wasserdampfes von der untermischten Luft nicht geändert wird, und das Boyle'sche Gesetz, wonach derselbe der Dichtigkeit des Dampfes proportional ist, so haben wir, wenn p_0 und p' den Dampfdruck über reinem Wasser und über der Lösung bedeuten, d_0 und d' die entsprechenden Dichtigkeiten:

$$\frac{p_0}{p'} = \frac{d_0}{d'}.$$

Wir haben nun aber die Gewichtsmenge des einen wie des andern Dampfes, M_0 und M', gewogen; erfüllten sie beide dasselbe Volumen, so ist:

$$\frac{d_0}{d'} = \frac{M_0}{M'}; \quad \text{also} \quad \frac{p_0}{p'} = \frac{M_0}{M'},$$

also bekannt.

2. Da aber die zu bestimmende Grösse eigentlich

$$\frac{p_0 - p'}{p'} \; ; \quad \text{oder} \quad \frac{p_0 - p'}{p_0}$$

ist, so hat die geschickte Anordnung Ostwald's den Vorzug, die theoretisch wichtige Grösse direct, und zwar den schwer zu bestimmenden Zähler durch *eine* Gewichtsvergleichung zu liefern. Ostwald leitet die Luft erst durch die Lösung, dann durch Wasser und trocknet sie nachher mit Schwefelsäure. Er erhält die Abnahme des Wassergefässes, w, und die Zunahme der Schwefelsäure, s, durch Wägung. Auch hier gilt für die Drucke und Massen der beiden Dämpfe

$$\frac{p_0}{p'} = \frac{M_0}{M'} .$$

Daraus folgt

$$\frac{p_0 - p'}{p_0} = \frac{M_0 - M'}{M_0} \; ; \quad \text{oder} \quad \frac{p_0 - p'}{p_0} = \frac{w}{s}$$

unter denselben Voraussetzungen, die wir oben machten, und die, wenn sie unrichtig sind, die Bestimmung von $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ in gleicher Weise beeinflussen, ob nun die erstere oder die Ostwald'sche Versuchsanordnung gewählt wird.

3. Da nun bei einer Normal-Lösung eines Nichtelectrolyten $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ ungefähr gleich 0,02 ist, also bis auf zwei Einheiten der vierten Stelle bestimmt werden muss, wenn man 1 % Fehler erhalten will, so muss $\frac{p_0}{p'}$ gleich 1,02 ebenfalls etwa bis auf zwei Einheiten der vierten Decimalstelle richtig sein. Für $^1/_{10}$ Normal-Lösung würde dasselbe für die fünfte Decimalstelle gelten. Es fragt sich, ob durch die Gleichung

$$\frac{p_0}{p'} = \frac{M_0}{M'}$$

die Grösse $\frac{p_0}{p'}$ bis auf 0,0002 (oder 0,00002) genau angegeben wird. So genau ist das Dalton'sche Gesetz vielleicht nicht. Jedoch ist leicht einzusehen, dass wir es gar nicht nöthig haben, das Dalton'sche Gesetz über den Druck des Gemisches heranzuziehen. Wir kommen mit der Annahme aus, dass die *Dichtigkeit* des Wasserdampfes aus dem reinen Wasser zu der des Wasserdampfes aus der Lösung in demselben Verhältnisse steht, ob Luft zugegen ist oder nicht. Wir nehmen weiter an, dass die beiden Dichtigkeiten des Wasserdampfes in demselben Verhältnisse stehen, als die Drucke, die er bei Abwesenheit von Luft ausüben würde. Dann gilt also die Gleichung:

$$\frac{p_0}{p'} = \frac{d_0}{d'}.$$

4. Aendert sich $\frac{p}{d}$ oder (pv) (v spec. Volumen), wenn man auf der Isotherme, die durch unser Temperaturbad gegeben ist, von p' nach p_0 fortschreitet, so muss offenbar seine relative Aenderung 100 mal so gering sein als die relative Aenderung von p, damit unsere Bestimmung der letzteren bis auf 1% richtig ist, also:

$$\frac{p'v' - p_0 v_0}{p_0 v_0} : \frac{p_0 - p'}{p_0} = \varepsilon; \quad \varepsilon < 0{,}01.$$

Dieterici[1]) hat calorimetrisch die Dichtigkeiten des gesättigten Dampfes bei Temperaturen in der Nähe von 0° bestimmt, das Gay Lussac'sche Gesetz bestätigt und theoretisch durch die Avogadro'sche Regel auf das Boyle'sche Gesetz geschlossen. Berechnete er aus der Dichtigkeit bei 0° mittels der theoretischen Dampfdichte den Dampfdruck, so erhielt er einen mit den directen Beobachtungen (Regnault 4,60, Magnus 4,52, Fischer 4,62, Battelli dagegen 4,41, Juhlin 4,618), gut übereinstimmenden Werth von p_0 (4,618).

[1]) W. A. 38, S. 1.

Damit glaubt Dieterici[1]) eine genügende Genauigkeit des Boyle'schen Gesetzes nachgewiesen zu haben, um auf seine calometrischen Dichtigkeitsmessungen die Berechnung des Dampfdrucks von Lösungen zu gründen. Aber selbst, wenn die Abweichung des berechneten p von dem beobachteten nur 0,02 mm, also 0,5 %₀ beträgt, die gesammte relative Abnahme von (p v) 0,005 ist, *so ist zunächst doch unsicher, an welcher Stelle der Kurve (p v) die Abweichung von der Horizontalen im Wesentlichen beginnt.* Begänne sie erst bei der Dampfspannung einer normalen Zuckerlösung, so ist für diese $\varepsilon = 0{,}3$, also viel zu gross. Dieterici erhält aber Recht durch die Zustandsgleichungen von van der Waals u. A.; nach ihnen senkt sich die Kurve für (p v) ganz allmählich.

So hat Battelli[2]) eine *Zustandsgleichung des Wasserdampfes* gegeben, aus der wir die Isothermen ableiten, indem wir einige Glieder vernachlässigen oder ihren Einfluss am Punkte der Sättigung in dem Coefficienten von 1/v zum Ausdruck bringen. So ergiebt sich:

$$p\,v = R\,T - \frac{a}{v}\,; \quad \left(p \text{ in mm Hg; } v \text{ in } \frac{\text{ccm}}{\text{gr}}\right)$$

Für	RT	a	v_0
0°:	$RT = 936640$;	$a = 15900000$;	v_0 etwa $= 210000$
57°,01:	1132200;	15140000;	$v_0 = 8738{,}90$
182°,90:	1564100;	13441000;	$= 187{,}622$

$$\varepsilon = \frac{a\left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v'}\right)}{p_0\,v_0} : \frac{v' - v_0}{v'} = \frac{a}{R\,T}\,\frac{1}{v_0}\,;$$

für	ε
0°:	$\varepsilon = 0{,}00008$
57°,01:	0,0015
182°,90:	0,0448.

Dies ist überzeugend, wenn wir die von Battelli gewählte oder auch irgend eine sonst übliche Gestalt der Zustandsgleichung aus molekulartheoretischen Gründen als sicher bewiesen annehmen; eine etwas andere Bestimmung der Constanten ändert den Werth von ε nicht sehr.

---

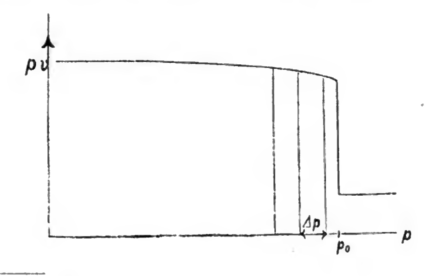
[1]) W. A. 42, S. 513.

[2]) Mem. dell. Acc. di Torino. (2) 43, S. 87.

Sobald wir die Gleichung aber nur als eine hinreichende Interpolationsformel ansehen, so würde schon eine für gewöhnliche Zwecke durchaus zulässige Differenz zwischen ihr und den Beobachtungen nahe am Sättigungspunkte den Werth von ε erheblich beeinflussen. Wir wollen daher auch die *Beobachtungen Battelli's*[1]) selbst benutzen. Wir verfolgen auf den einzelnen Isothermen die letzten Beobachtungen von p und v bis an den Punkt der Sättigung heran. Δ bedeute die Differenz der Werthe von p, v oder (p.v) für zwei benachbarte Beobachtungen auf einer Isotherme. Es ergiebt sich, dass

$$-\frac{\Delta\,(p\,v)}{p\,v} : \frac{\Delta\,p}{p} = E,$$

welches beim Sättigungspunkt in ε übergeht, mit der Annäherung jedes der beiden verglichenen Punkte an den Sättigungspunkt wächst, dass es also auch auf ihre Differenz ankommt. Um diese mit der Differenz der Dampfdrucke von Lösungen und Wasser zu vergleichen, ist jedesmal $\frac{\Delta\,p}{p}$ berechnet, welches für nicht dissociierte Normal-Lösungen und reines Wasser 0,02 ist. (Denn wenn der Verlauf der Kurve p.v etwa der nebenstehende ist, so muss man natürlich, wenn man Δ p genügend gross nimmt, stets einen kleinen Werth von E erzielen können.)



[1]) l. c. S. 65.

	p	Δp	$\frac{\Delta p}{p_0}$	$\frac{\Delta pv}{pv} : \frac{\Delta p}{p} = E$
9⁰,72	7,68			
	7,85	0,17	0,020	0,024
	7,97	0,12	0,014	0,083
	8,17	0,20	0,023	0,012
	8,40	0,23	0,026	0,037
	8,51	0,11	0,013	0,080
	8,66	0,15	0,017	0,028
14⁰,91	10,12			
	10,88	0,76	0,062	0,016
	11,42	0,54	0,044	0,006
	11,87	0,45	0,036	0,019
	12,34	0,47	0,038	0,048
27⁰,15	20,02			
	21,16	1,14	0,0439	0,001
	23,44	2,28	0,0878	0,002
	24,93	1,49	0,0574	0,005
	25,59	0,66	0,0254	0,006
	25,96	0,37	0,0142	0,018
57⁰,01	96,33			
	108,26	11,93	0,0924	0,0012
	117,62	9,36	0,0725	0,0056
	128,00	10,38	0,0804	0,0169
	129,14	1,14	0,0088	0,0968
99⁰,60	598,54			
	640,78	42,24	0,0564	0,0197
	676,44	35,66	0,0476	0,0164
	727,61	51,17	0,0683	0,0087
	749,12	21,51	0,0287	0,0389
144⁰,21	1764,2			
	2072,1	307,9	0,1006	0,0089
	2756,2	684,1	0,2234	0,0151
	2975,5	219,3	0,0716	0,0413
	3061,9	86,4	0,0282	0,0576
182⁰,90	7730,4			
	7809,1	78,7	0,0099	0,0490
	7888,8	79,7	0,0100	0,0309
	7925,1	36,3	0,0046	0,2030
	7949,9	24,8	0,0031	0,6098
	7971,4	21.5	0,0027	0,3614

Offenbar ist hier die Temperatur 9,72°, sowie 14,9°, zu niedrig, um die genügende Genauigkeit zu liefern, wenn die $\Delta p:p$ genügend klein gewählt werden sollen, um mit den Lösungen vergleichbar zu sein. Aber auch die höheren Temperaturen zeigen mehrfach nicht den sicher vorhandenen „Gang“ in den E; nun ist aber

$$\frac{-\Delta pv}{pv} : \frac{\Delta p}{p} = E = \frac{-\Delta v}{v} : \frac{\Delta p}{p} - 1;$$

$$\frac{-\Delta v}{v} : \frac{\Delta p}{p} = 1 + E.$$

Wird also Δp bis auf 1 % bestimmt, so ist E bis auf 0,01 (absolut) richtig.

Wir brauchen aber E oder ε mindestens bis auf 0,01, und es ist eigentlich *selbstverständlich, dass, wenn wir die Dampfdruck-Erniedrigung mittels der Dichtigkeits-Erniedrigung messen wollen, wir die Proportionalität beider durch ebenso genaue Druckmessungen feststellen müssen, als wir sie auszuführen hätten, wenn wir die Druckdifferenz direct bestimmen wollten.* Man darf also diesen mit dem Hg-Barometer gemachten Beobachtungen nicht zu viel zumuthen: Battelli selbst giebt (p.v) mit zu viel Stellen an.*) Immerhin ist die Verschiedenheit zwischen den ε, die sich aus den Beobachtungen, und den ε, die sich aus den Interpolationsformeln ergeben, auffallend, wo es sich in den ersteren um kleine $\Delta p:p$ und dennoch genügend sicher zu messende Δp handelt, also z. B. bei 182,90°. Trotzdem giebt die Formel die Beobachtungen Battelli's gut wieder. Aber eben schon kleine Aenderungen des Δp bewirken die grosse Verschiedenheit des E. Man gewinnt so fast den Eindruck, als ob die letzten Stücke der (p.v)-Kurven sich vor dem Sättigungspunkte schon bei dem Dampfdruck einer nicht allzu verdünnten Lösung stark nach abwärts krümmen; dass sich also für verdünntere Lösungen merklich grössere Werthe von ε ergeben.

* Eine weitere Schwierigkeit: Battelli hat schon ein wenig *vor* dem Maximaldruck *Condensation* beobachtet, daher könnte das *letzte* E für jede Temperatur unrichtig sein.

Ueber die tieferen Temperaturen gestatten die Beobachtungen nichts Sicheres auszusagen. Nach den Angaben von Battelli rücken allerdings mit abnehmender Temperatur die Werthe p_1, bei denen *(nach graphischer Darstellung)* die *erste Abweichung* von $p.v$ eintritt, auch procentisch immer näher an p_0; und die gesamte relative Aenderung von $p.v = \frac{p_1 v_1 - p_0 v_0}{p_0 v_0}$ nimmt nicht fortwährend mit der Temperatur ab; was auf eine Abnahme des ε bei tieferen Temparaturen nicht schliessen lässt.

Temp.	$\frac{p_0 - p_1}{p_0}$	$\frac{p_1 v_1 - p_0 v_0}{p_0 v_0}$
1,32°	0,06	0,0061
6,24°	0,24	0,0058
9,72°	0,24	
14,91°	0,36	
21,05°	0,50	0,0057
27,15°	0,56	
57,01°	0,79	0,0042
78,52°	0,67	
99,60°	0,67	0,0066
130,32°	0,79	0,0091
144,21°	0,84	0,0172
182,90°	0,90	0,0432

Nach den Formeln aber war ε für tiefere Temperaturen sehr klein. Für grössere als $^1/_{10}$ normale Concentrationen dürfte bei 0° der Fehler wirklich sehr gering sein.

Die beabsichtigten Versuche sollten bei 0° stattfinden.

Die besprochene Ungenauigkeit lässt die aus der Dichtigkeits - Erniedrigung hergeleitete Dampfdruck - Erniedrigung *zu gross* erscheinen, *und umso mehr, je verdünnter die Lösung ist.* Jedenfalls liefert aber der Vergleich unserer Versuche mit den directen Druckmessungen eine *sehr genaue Bestimmng des Verlaufs der Isotherme in ihrem letzten Stück vor dem Sättigungspunkt.*

Dies ist von Wichtigkeit auch für die *Theorie der Lösungen*, welche gewöhnlich die gleiche Vernachlässigung macht, die wir soeben besprochen haben.

Die „*osmotische Arbeit*", berechnet als die Arbeit bei der isothermen Destillation etwa eines Gramms Wasserdampf aus dem Wasser in die Lösung, ist, wenn man nur das spec. Volumen des Wassers und der Lösung vernachlässigt:

$$p_0 v_0 + \int_{v_0}^{v'} p\, dv - p' v'.$$

Ist nun $p v = R T$, so ist dieser Ausdruck

$$= \int_{v_0}^{v'} p\, dv = R T \lg \frac{p_0}{p'}$$

Es ist aber $p_0 v_0 < p' v'$; etwa $p v = R T - f(p)$; dann ist

$$\int_{v_0}^{v'} p\, dv = \int_{p'}^{p_0} \frac{R T}{p} dp + \int_{p'}^{p_0} \frac{f'(p)\, p - f(p)}{p} dp$$

Betrachten wir aber die Kurve p in erster Annäherung wieder als eine — nur gedrehte — Hyperbel, so dass $p v = R T - \alpha p$ ist, so ist das zweite Integral gleich 0; also wieder

$$\int_{v_0}^{v'} p\, dv = R T \lg \frac{p_0}{p'}$$

Die osmotische Arbeit ist hiernach:

$$\int_{v_0}^{v'} p\, dv - (p' v' - p_0 v_0) = \int_{p'}^{p_0} \frac{R T}{p} dp - \int_{p'}^{p_0} \alpha\, dp =$$

$$\int_{p'}^{p_0} v\, dp = R T \lg \frac{p_0}{p'} - (p' v' - p_0 v_0)$$

Der gewöhnlich gemachte relative Fehler ist

$$\frac{p' v' - p_0 v_0}{R T \lg \frac{p_0}{p'}} = \frac{p' v' - p_0 v_0}{p' v'} : \frac{p_0 - p'}{p'} = \varepsilon.$$

Wenn ich statt $R T \lg \frac{p_0}{p'}$ einsetze $R T \lg \frac{v'}{v_0}$ oder, wie wir uns bisher ausgedrückt haben: statt $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ einsetze $\frac{v' - v_0}{v'}$, so verdoppelt sich der Fehler nach dem Vorausgesagten; und dies ergiebt sich auch sofort, wenn man die obige Zustandsgleichung durch die fast identische

$$p v = R T - \frac{\alpha'}{v}$$

ersetzt. Dann ist

$$\int_{v_0}^{v'} p \, dv = \int_{v_0}^{v'} \frac{R T - \frac{\alpha'}{v}}{v} dv = R T \lg \frac{v'}{v} - \alpha' \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v'}\right)$$

$$p' v' - p_0 v_0 = \alpha' \left(\frac{1}{v_0} - \frac{1}{v'}\right)$$

$$p_0 v_0 + \int_{v_0}^{v'} p \, dv - p' v' \left(= \int_{p'}^{p_0} v \, dp\right) = R T \lg \frac{v'}{v_0} - 2 \, (p' v' - p_0 v_0)$$

Es ist also die osmotische Arbeit

$$\int_{p'}^{p_0} v \, dp = R T \lg \frac{p_0}{p'} (1 - \varepsilon) = R T \lg \frac{v'}{v_0} (1 - 2 \, \varepsilon)$$

Sollte ε also wirklich grössere Werte besitzen bei Temperaturen, bei denen man z. B. $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ beobachtet hat, und sollten diese Werthe wirklich mit Annäherung an p_0 wachsen, so müsste bei grösserer Verdünnung eine unerwartet langsame Abnahme von $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ sich zeigen, während man eine zu schnelle Abnahme constatirt hat.

Jedenfalls nehmen wir eine genügende Genauigkeit der Gleichung

$$\frac{p_0}{p'} = \frac{d_0}{d'} \text{ an.}$$

5. $\frac{d_0}{d'} = \frac{M_0}{M'}$ setzte man voraus, dass das *Volumen, in das das Wasser, und in das die Lösung verdampfen kann, dasselbe ist.* Diese beiden Volumina sind aber *verschieden:* denn der Luftdruck nimmt nach der Seite hin ab, nach der die Luft strömt, und die Luft dehnt sich während ihrer Bewegung aus. Diese Ausdehnung ist sehr gering, wenn der Widerstand der Leitung gering ist. Wir haben aber in beiden Anordnungen unseres Versuchs zwischen dem Verdampfungsraum des Wassers und dem der Lösung die Luft gezwungen, durch Flüssigkeiten zu gehen, also eine schnelle Druckabnahme durchzumachen, die der Höhe der Flüssigkeitssäule entspricht. Jede Luftblase, die vom Ende des in die Waschflasche eingetauchten Rohres an die Oberfläche steigt, dehnt sich während dessen entsprechend aus. Dieselbe Wirkung haben Liebig'sche Kugelapparate. Wir machen zunächst die wahrscheinlichste Annahme, dass die Verdampfung schnell genug vor sich geht, um dieses neue vergrösserte Volumen mit Wasserdampf zu erfüllen. Bei der Ostwald'schen Anordnung hat die Luft zwischen der Verdampfung aus der Lösung und der aus dem Wasser nur die Druckabnahme im Wasser selbst durchzumachen: bei der zuerst geschilderten Anordnung auch den Widerstand der Waschflasche oder des Kugelapparates mit Schwefelsäure, wenn diese nicht etwa in Bimsteinröhren benutzt wird. Es sei der Druck der Luft im Verdampfungsraum der Lösung A_1, in dem des Wassers A_2 (beide liegen einer Atm. sehr nahe). Nun findet noch eine weitere Volumenvergrösserung der Luft bei der Verdampfung statt, indem das Partialvolumen des gebildeten Wasserdampfes (wir setzen hier das Dalton'sche Gesetz voraus)

zu dem der Luft hinzukommt. Im Verdampfungsraum der Lösung nimmt dadurch das Volumen der Luft zu im Verhältniss $A_1 + p' : A_1$; in dem des Wassers im Verhältniss $A_2 + p_0 : A_2$. Besass also die Luft, bevor sie in den Apparat trat, unter Atm.-Druck (A) das spec. Volumen v, so ist dasselbe im Verdampfungsraum der Lösung:

$$v_1 = v \frac{A}{A_1} \frac{A_1 + p'}{A_1};$$

im Verdampfungsraum des Wassers:

$$v_2 = v \frac{A}{A_2} \frac{A_2 + p_0}{A_2};$$

das Verhältniss dieser beiden Volumina ist:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{1 + \frac{p_0}{A_2}}{1 + \frac{p'}{A_1}}$$

Der zweite Factor dürfte für alle Lösungen höchstens $^1/_2$ % Fehler ausmachen; wir werden ihn später berücksichtigen. Der erste Factor ist weit bedeutender. Ist bei der Ostwald'schen Anordnung die Wassersäule, die die beiden Verdampfungsräume trennt, ungefähr 2 cm hoch, wie sie bei Walker vermuthlich gewesen ist, so ist, da A_1 und A_2 nahe an 1000 cm sind, $A_1 : A_2$ 1,002, und man erhielte denselben Fehler in dem Verhältniss $v_2 : v_1$ und in $p_0 : p'$. Es würde also $p_0 - p' : p_0$ für die Normal-Lösung eines Nichtelectrolyten einen Fehler von 10 % aufweisen, nämlich um so viel zu gross ausfallen; für $^1/_{10}$ Normal-Lösung um 100 %.

6. Walker erhält eine gute Uebereinstimmung mit den Druckmessungen Emden's, die bei 100° ausgeführt sind. Vergleichen wir seine Werthe mit anderen Beobachtungen, die bei tieferen Temparaturen ausgeführt worden sind, so zeigt sich, dass seine Zahlen für i stets grösser sind als die der übrigen Forscher. Die Uebereinstimmung mit Emden rührt vielleicht daher, dass zwar die osm. Arbeit — der Theorie gemäss — der absoluten Temperatur pro-

portional ist, aber nicht $RT \lg \frac{p_0}{p'}$; weil „ε“ in höheren Temparaturen zu gross ist; dass also $\lg \frac{p_0}{p'}$ oder $\frac{p_0 - p'}{p_0}$ nicht von T unabhängig ist (v. Babo's Gesetz), sondern bei höheren Temperaturen grösser wird. (Vgl. S. 17 u. f.)

So ist z. B. i für

Na Cl-Lösungen.

Normalität (n. Raoult).	Dieterici calorim 91.	Ders. (97)	Ders. (99)	Smits	Walker
0,8914				1,720	
0,964		1,77			
0,9788			1,82		
1,00	1,92				
1,11					2,07
1,8227				1,765	
1,8317				1,771	
3,00	1,98				
3,18					2,18
5,00	2,16				
5,52					2,29

Ca Cl_2-Lösungen.

Raoult'sche Normalität*)	Bremer**)	Dieterici (93)	Ders. (97)	Walker
0,729	2,64			
0,888		2,77		
1,001			2,454	
1,026				3,30
1,572	3,22			

Rohrzucker.

Raoult'sche Normalität	Dieterici (97)	Desgl. (99)	Smits	Walker
0,779			1,001	
0.991	1,06			
1,012		1,09		
1,11				1,30
1,882			1,116	

*) auf das wasserfreie Salz berechnet. **) bei 42°,34.

Harnstoff.

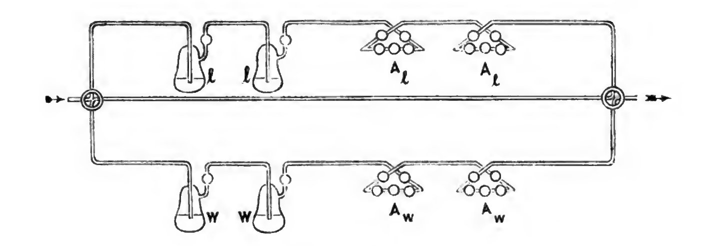
Raoult'sche Normalität	Dieterici (91) (calorim)	Ders. (97)	Ders. (99)	Walker
0,996		0,85		
1,058			0,91	
1,11				1,11
2,00	0,81			
2,22				1,07
4,00	0,79			
4,44				0,91
6,00	0,82			

K Cl.-Lösung	Dieterici (91, calor): normal:	1,78
	Walker 1,03 - normal:	2,02
	[Arrhenius (Gefrierpunkt) normal:	1,82]
Na NO_3 - Lösung	Dieterici (91, calor.): normal:	1,65
	Walker 1,03 - normal:	1,97
	[Arrhenius (Gefrierpunkt) normal:	1,82]

III. Versuchseinrichtungen.

Walkers Versuche litten an der *Verschiedenheit der Volumina des Dampfes aus der Lösung und aus dem Wasser.*

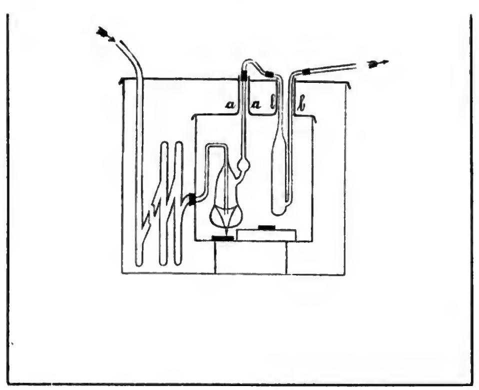
Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wurde anfangs folgende Einrichtung hergestellt: Bedeute l 2 Waschflaschen mit Lösung, w 2 Waschflaschen mit Wasser und A_l und A_w 2 Paare von Kugelapparaten mit Schwefelsäure. Dann konnte man die Luft durchsaugen durch l A_l w A_w; darauf durch blosses Umstellen zweier Hähne durch w A_w l A_l. In beiden Fällen wird die Zunahme der Schwefelsäureapparate bestimmt; indem man jedesmal die Zunahme von A_w durch die von A_l dividiert, erhält man 2 Werthe für $\frac{p_0}{p'}$, einen zu gross, einen zu klein.



Die Verschiedenheit der Verdampfungsräume wird hier bei der einen Stellung der Hähne durch die Gefässe A_l und w, bei der andern Stellung durch die Gefässe A_w und l, diesmal im entgegengesetzten Sinne, erzeugt. Damit man nun durch Bildung des geometrischen Mittels einen Werth von $p_0 : p'$ erhält, der für Normal-Lösungen nur 0,01 % Fehler aufweist, muss das Verhältniss der Verdampfungsräume in beiden Versuchen bis auf 0,02 % übereinstimmen, oder A_l und w müssen dieselbe Druckerniedrigung bis auf 1 mm Wasser hervorbringen, wie A_w und l; die ganze Anordnung muss also durchaus symmetrisch sein. Dies ist praktisch wohl nicht leicht zu erreichen.

2. Die Methode wurde deshalb aufgegeben und eine neue gesucht, *welche die Widerstände zwischen den beiden Verdampfungsräumen vermeiden sollte.* Auch wurde die Form der Ostwald'schen Anordnung gewählt. Das widerstandsfreie Verdampfungsgefäss des Wassers bestand aus einer Glasröhre, in der sich gut gereinigter nasser Schwamm befand. Bald wurde dieser durch befeuchteten Bimstein ersetzt.

Die *Einrichtung des Apparates* war zunächst die folgende:



$^1/_{10}$ n. Gr.

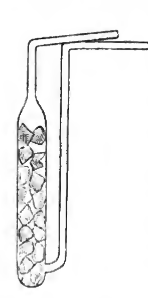
In einer grossen mit Holzwolle gefüllten und mit horizontalen und vertikalen Pappscheidewänden vor der Wärme schützenden Kiste (64 78 71 cm) stand ein Kasten aus Zinkblech von 32 33 38 cm; in diesem 5 cm über dem Boden auf einem gebogenen Blechstreifen ein zweiter Kasten (22 23 22 cm). In den Deckel des kleineren waren Löcher geschnitten und die enge Röhre a und die weitere b eingesetzt, die in Löcher im Deckel des grossen Kastens mündeten. Der äussere Kasten war mit gestossenem Eis gefüllt, das den innern ganz umgab. Ausserdem fand in ihm noch ein Blechrohr Platz, in das die Luft von aussen eintreten konnte. Nachdem sie darin abgekühlt worden war, trat sie in die Verdampfungsgefässe im innern Kasten ein. Ein Stückchen eines mit einem Blechrohr verbundenen Gummischlauches war über ein Ansatzrohr in der Wand des inneren Kastens gezogen; in diesem Ansatzrohr steckte ein Gummipfropfen, und in diesem ein Glasrohr, das an das erste Verdampfungsgefäss angeschmolzen war. Beide Verdampfungsgefässe waren mit Schlingen aus Bindfaden und Bleigewichten schwebend verankert und wurden durch überzogenen Gummischlauch

mit einander verbunden. Der innere Kasten war mit Eis und Wasser gefüllt, auf seinem Boden wurden durch ein bleibeschwertes Drahtnetz stets einige Eisstücke festgehalten. Aus dem zweiten Verdampfungsgefäss (nicht gezeichnet) trat die Luft in einer an dasselbe angeschmolzenen Röhre durch a aus und mittels eines kleinen Glasrohrstückchens und zweier guten, auf dem Deckel des äusseren Kastens im Trocknen liegenden Gummiverbindungen in die Bimsteinröhre, die durch b wieder in den innern Kasten führte. Diese tauchte in der ganzen Länge, die der befeuchtete Bimstein einnahm, in das Eiswasser ein. Von hier aus gelangte die Luft in ein Glasrohr, das aus der Kiste heraus zu zwei Waschflaschen mit reiner Schwefelsäure führte. Die weiteren Verbindungen zur Gasuhr und zur Saugpumpe vermittelten gute Gasschläuche. Bei allen Gummiverbindungen wurde auf guten Schlauch und auf Aneinanderstossen der Glasränder geachtet, worauf Ostwald[1]) aufmerksam macht.

Von den Wägungen der Bimsteinröhre musste eine ausserordentliche Genauigkeit verlangt werden. Deshalb wurde es nicht gewagt, ihre Verbindung mit den übrigen Theilen in das Eis oder Wasser zu verlegen. Andererseits war es gefährlich, dass die Luft vor dem Passieren dieser Röhre noch eine Erwärmung durchmachte; deshalb musste das Bimsteinrohr tief genug eintauchen. Ein Vortheil der Einrichtung war, dass der Apparat von Versuch zu Versuch völlig unverändert blieb; man brauchte nur die grosse Kiste zu öffnen und die Wattestücke wegzunehmen, die auf dem Deckel des äusseren Kastens lagen, um einen Versuch in Gang zu setzen oder zu beendigen, indem durch b hindurch die Bimsteinröhre eingesteckt und verbunden oder losgemacht und herausgenommen wurde. Auch bestand der Deckel des grossen Kastens aus einzelnen getrennten Theilen, so dass man von oben Eis nachfüllen konnte, wenn zu viel geschmolzen war.

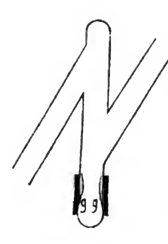
[1]) Hd.- u. Hilfsbuch zur Ausführ. phys.-chem. Mess., 1893. S. 205.

4. *Bimsteinröhren.* Der aus einer Röhre von etwa 3 cm Durchmesser und 17 cm Länge bestehende Verdampfungsraum derselben wurde *vor* dem Anschmelzen der engeren Ansatzröhren mit dem Bimstein gefüllt, dessen Menge abgewogen war (siehe unten). Ein wenig Wasser befand sich stets auf dem Boden der Röhre. Die Bimsteinstücke waren gross und derb und boten der Luft wenig Widerstand. Sie wurden lange mit häufig gewechseltem warmen destillirten Wasser gereinigt, ebenso die fertige Röhre mehrmals mit eben solchem Wasser durchgewaschen und das Wasser nach längerem Stehenlassen und Schütteln auf die Leitfähigkeit untersucht, die meist etwa $20 . 10^{-6}$ betrug, also auf etwa $0{,}2 . 10^{-3}$ gr-Aequivalente im Liter schliessen liess.[1])



5. *Eintretende Luft.* Sie wurde nicht gereinigt. Die Wirkung ihrer Bestandtheile, den Dampfdruck des Wassers, in dem sie sich lösen, herabzusetzen, kann völlig vernachlässigt werden, selbst wenn diese Wirkung einseitig und nicht in gleicher Weise beim Wasser wie bei der Lösung einträte. Bei den ersten Versuchen wurde Zimmerluft benutzt und in einem schlangenförmigen Blechrohr im Eise abgekühlt. Später wurde, weil bei diesem Verfahren das Condensationswasser die Röhre bald verschloss, die Luft vor dem Eintritt durch Schwefelsäure getrocknet. Andererseits erschien es sicherer, eine für die Temperatur von 0° übersättigte Luft in den Apparat einzulassen, als untersättigte, weil die Condensation wahrscheinlich schneller erfolgt als die Verdampfung, wenn man sie nicht gerade durch Absieben der Staubkerne verhindert. Es wurde daher in einer Anzahl von Versuchen bei Zimmertemperatur gesättigte Luft eingeführt und in einem *Blechrohr* abgekühlt,

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 131.



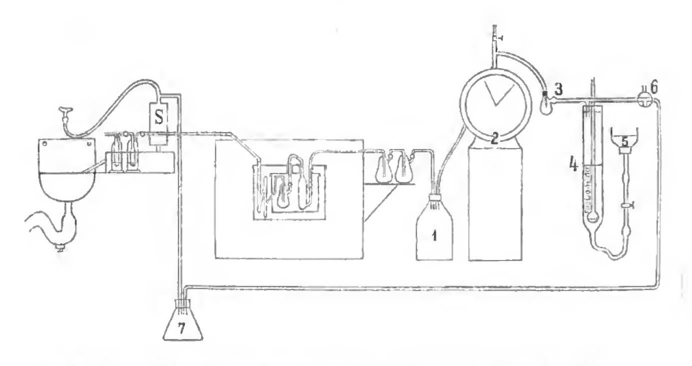
das aus 9 Gliedern der gezeichneten Form bestand. Das Condensationswasser konnte den Weg nicht versperren. Es fing sich in den Glasröhrchen g g, die mit Gummi an den Blechröhren befestigt waren und von Zeit zu Zeit geleert werden konnten.

Hierbei musste der Wärmeinhalt der Luft und des Condensationswassers und die sehr bedeutende Condensationswärme während des Durchströmens durch die Blechröhren in das Eis abfliessen. Deshalb wurde mit viel besseren Erfolgen die Condensationswärme möglichst verkleinert, indem der Sättigungsgrad der einströmenden Luft nur wenig grösser gewählt wurde, als der des Wassers bei 0°. Zu diesem Zwecke ging die Luft vor dem Eintritt in die Blechröhre durch 2 Waschflaschen mit einer häufig erneuerten Lösung von Schwefelsäure, die in einem grossen Kasten standen, der von dem Wasser der Luftpumpe durchströmt wurde und dessen Temperatur sich sehr langsam änderte. Diese vorgeschaltete Lösung wurde so gewählt, dass sie nach Regnault's[1]) Messungen einen um wenige $^1/_{10}$ mm höheren Dampfdruck als $p_0 = 4{,}6$ besass.

6. Der *Luftstrom* wurde durch Saugen mit einer *Wasserstrahlpumpe* S erzeugt, die Menge der durchgeströmten Luft mittels einer *Gasuhr* geschätzt. Die Einrichtung ersieht man aus der umstehenden Zeichnung.

1 ist ein Gefäss von 15 Lit. Inhalt, das zur *Milderung der Druckschwankungen* dient; 2 die Gasuhr. Die Geschwindigkeit des Luftstroms wird mittels des *Druckregulators* 4 beliebig und von der Leistung der Pumpe ziemlich unabhängig eingestellt. Man lässt die Pumpe etwas stärker arbeiten als nothwendig, so dass in der Röhre bei 4 ein regelmässiges Aufsteigen von Blasen

[1]) Landolt u. Börnstein, Physik.-chem. Tab., 2. Aufl., S. 65.



stattfindet. Die Einstellung auf eine bestimmte Geschwindigkeit, die mittels des mit 4 communicirenden Gefässes 5 (besser als durch Regulierung mit einem Quetschhahn) ausgeführt und durch Marken an der Röhre in 4 erleichtert wird, ist bequemer und sicherer, wenn man noch den nicht zu engen kapillaren Widerstand 3 einschaltet; denn die Waschflaschen verlangen zwar eine gewisse Druckdifferenz, damit Luft hindurchgeht, aber haben einen geringen Widerstand, so dass die Geschwindigkeit sehr von der Druckdifferenz abhängt. 6 ist ein Hahn, der bald eine Verbindung der Pumpe mit der übrigen Leitung, bald eine Verbindung beider mit der äussern Luft herstellt. Wird die Ausführung der letzteren Verbindung vergessen, bevor man die Pumpe abstellt, so stürzt Wasser in die Leitung nach. Zum Abfangen desselben dient das Gefäss 7.

7. *Wägung der Bimsteinröhren.* Bei 0° gesättigter Wasserdampf enthält im cbm 4,8 g. Die Abnahme der Bimsteinröhre musste für den cbm durchgegangener Luft, wenn eine $^1/_{10}$ Normal - Lösung eines Nichtelectrolyten untersucht wurde, etwa 9 mg betragen. Da die Geschwindigkeit des Durchströmens meist etwa 30 Lit. in der Stunde betrug, so lag bei der verdünntesten untersuchten Schwefelsäure-Lösung (0,174 n) die Abnahme der

Bimsteinröhre meist zwischen 20 und 30 mg; und diese Zahl bildete den Zähler der zu bestimmenden Grösse. Es wurde daher eine Wägung verlangt, die mindestens *bis auf* $^1/_{10}$ *mg* genau war.

Zu diesem Zweck wurde eine gute Laboratoriumswaage, die durch Schwarzblechwände gegen Strahlung und durch Pappstücke und Kissen gegen Luftzug geschützt war, mit einer feinen $^1/_2$ mm-Theilung versehen, auf der die Einstellung eines an dem Zeiger befestigten kleinen Glasfadens mit einem 27 mal vergrössernden Fernrohr von kurzer Brennweite abgelesen wurde. Die Empfindlichkeit betrug 1,6 mm Ausschlag für 1 mg. Die Einstellung war gut auf 0,05 mm abzulesen; es war also leicht, bis auf 0,05 mg genau zu wägen.

Der *Auftrieb*, dessen Veränderung grössere Fehler hätte erzeugen können, wurde in der bekannten Weise unschädlich gemacht, indem die Röhre stets mit einer andern verglichen wurde, deren Volumen bis auf 1 ccm dasselbe war; beide wurden im offenen Zustande gewogen. Der Bimstein wurde nämlich *vor* dem Einfüllen in die Röhren zu gleichen Theilen abgewogen, darauf das Glas der Vergleichsröhre so abgeschnitten oder abgezogen, dass das Gewicht von Glas und Bimstein bei beiden Röhren dasselbe war, und diese Gewichtsgleichheit auch durch Einfüllen von Wasser in die Vergleichsröhre aufrecht erhalten. Dies bot auch den Vorteil, dass gr- und grössere Gewichte niemals auf die Waage aufgelegt zu werden brauchten. Die Wägung wurde als *Doppelwägung* nach Gauss ausgeführt, indem die Röhre und die Vergleichsröhre erst links, rechts, dann rechts, links verglichen und das Mittel der Gewichte genommen wurde.

Die Vergleichsröhre war auf einer Seite geschlossen, auf der andern ein wenig ausgezogen und trug, wenn sie nicht gewogen wurde, einen Gummischlauch mit eng anschliessendem Glasverschluss. Eben solche Verschlüsse erhielt die Versuchsröhre, wenn der Versuch beendet und

sie von der übrigen Leitung losgelöst war; erst dann wurde sie aus dem kalten Bade herausgenommen und abgewischt. Dann musste sie längere Zeit geschlossen dicht neben der geöffneten Waage hängen, nur dann wurde die Einstellung bei der Wägung schnell konstant. Es wurde aber stets gewartet, bis die Einstellung konstant war; denn das wurde sie immer für länger als $^1/_2$ Stunde, ein Beweis, dass das Wasser aus dem Innern durch die langen und engen Röhren nicht merklich verdampfte, und dass die anfängliche Unsicherheit der Einstellungen von Temperaturdifferenzen herrührte.

Andererseits wurde nach der Wägung die Versuchsröhre sofort geschlossen und an ihren Ort im Apparat gebracht, um sich abzukühlen. Etwa nach $^1/_2$ Stunde wurde sie geöffnet, in die Leitung eingeschaltet und der Versuch begonnen. Temperaturänderungen der Röhre fanden also nur bei geschlossenem Zustande statt. Vor der Wägung wurden beide Röhren noch einmal leicht vom Staube befreit und die Stellen, an denen der Gummi gesessen hatte, kräftig abgewischt.

Um innerlich wie äusserlich Auflösung von Glas zu vermeiden, waren alle Röhren aus dem als wasserfest bekannten *Jenaer Gerätheglas* angefertigt, auf demselben dürfte auch die Warburg'sche Wasserhaut sehr gering sein.[1]) Ihrem Einfluss wurde auch dadurch begegnet, dass immer zahlreiche Versuche hinter einander gemacht wurden, wobei zwischen je zwei Versuchen immer nur *eine* Wägung stattfand, so hatte die Röhre bei der Wägung vor und bei der nach einem Versuche genau dieselben Zustände durchgemacht.

8. *Die Wägung der Absorptionsgefässe* konnte viel leichter genommen werden; sie wurde auf einer andern Waage bis auf etwa 2 mg genau ausgeführt. Als Gegen-

[1]) Alle für diese Arbeit besonders angefertigten Glasapparate wurden von Herrn Glastechniker Haack in Jena ausgeführt.

gewicht zur Compensation des Auftriebs diente ein gleiches, mit ebensoviel Schwefelsäure gefülltes Gefäss. Auch hier bestand der Verschluss in Gummischläuchen mit eingesteckten zugeschmolzenen Glasröhrchen, die Glas an Glas fest ansassen, und wurde bei der Wägung abgenommen. Die verwendete Schwefelsäure war erst reine, käufliche, später „puriss“ von Merck. Das zweite Gefäss, das niemals eine bedeutende Zunahme aufwies, zeigte nun häufig nach dem Versuche eine deutliche *Abnahme* um einige mg. Da diese Abnahme $^1/_{500}$ der Zunahme des ersten nie überschritt, blieb sie im Resultat völlig unberücksichtigt und wurde nicht weiter untersucht, obwohl sie merkwürdig genug war, und durch die Temperaturdifferenz der beiden Schwefelsäure-Gefässe und durch die Volumenvergrösserung der Luft nach dem Passieren des ersten derselben nicht erklärt werden konnte.

9. *Die Schwefelsäure-Lösungen*, mit denen Versuche gemacht wurden, waren aus einer nahe normalen hergestellt, deren Gehalt durch das spec. Gewicht bis auf weniger als 0,1 $^0/_0$ ermittelt war. Da ein Vorspülen der beiden Verdampfungsgefässe der Lösung nicht möglich war, weil auf derselben Seite, auf der man etwas von dem Inhalt der Gefässe hätte ausgiessen können, die Luft beim Durchleiten das Gefäss verliess, und dann ihr Sättigungszustand etwa durch die zurückbleibenden Tropfen hätte geändert werden können, so wurden die Gefässe vor jeder neuen Füllung nach sorgfältiger Reinigung mit heissem destillierten Wasser ausgespült und dann gänzlich getrocknet. Darauf geschah die Füllung von derselben Seite, von der die Luft nachher einströmen sollte. Die wichtigen Verbindungstheile wurden ebenfalls sorgfältig gereinigt.

10. *Stationärer Zustand in den Verdampfungsapparaten.* Bei statischen Dampfdruckbestimmungen sind seit langer Zeit die durch die Wände verursachten Fehler[1]) in Betracht gezogen worden; auch bei der calorimetrischen Dichtigkeits-

bestimmung Dieterici's haben sie eine Rolle gespielt. Bei uns würde diese Wirkung dadurch schädlich werden, dass die Wände des zweiten Verdampfungsgefässes und die Röhrenleitung von diesen zur Bimsteinröhre einen Theil des Wasserdampfs fortnehmen; aber es muss durch längeres Hindurchleiten der Luft vor Beginn des eigentlichen Versuchs die Wasseranziehung der Wände befriedigt werden können, so dass schliesslich der Dampfdruck an jeder Stelle der Wand gleich dem der Lösung ist. Thatsächlich fand sich nach einem Versuche an der Wand des zweiten Verdampfungsgefässes und der aufsteigenden Röhre, soweit dieselbe sich bei 0° befand, stets ein Wasserbeschlag. Die Grenze, bis zu welcher die Luft 0° bewahrte, wenn sie aus dem Apparat heraustrat, um die ausserhalb liegende, nach der Bimsteinröhre führende Verbindung zu passieren, musste sich aber verschieben, wenn man von einer Versuchsgeschwindigkeit zur anderen überging; so dass dann der Gleichgewichtszustand zunächst gestört wurde. Deshalb wurde nicht nur vor jedem Versuch ein Luftstrom durch den Apparat unterhalten (der jedoch, statt die Bimsteinröhre und die Schwefelsäuregefässe zu passieren, direct aus dem zweiten Lösungsgefässe in die Gasuhr ging), sondern, wenigstens bei den spätern Versuchen, demselben auch eine fast gleiche Geschwindigkeit ertheilt, als sie der Luftstrom des eigentlichen Versuchs besass.

11. Zum Beginn einer Reihe von Versuchen wurde ein Luftstrom durch den Apparat (mit Ausnahme der Bimsteinröhre und der Absorptionsgefässe) gewöhnlich 10 Stunden lang durchgeschickt, darauf der Versuch begonnen. Nach seiner Beendigung und nach Herausnahme der Bimsteinröhre und der Schwefelsäuregefässe wurde das weitere Durchsaugen fortgesetzt, bis nach Ausführung der Wägung der zweite Versuch begann. Die bei einem Versuch durchgegangene Luftmenge schwankte etwa zwischen 0,5 und

---

[1] Vergl. S. 13.

1,5 cbm, die Geschwindigkeit zwischen 25 und 65 Lit. in der Stunde. Einzelne Versuche wurden zur Controlle auch mit 18 und mit 80 Lit. in der Stunde angestellt.

12. *Berechnung dieser Versuche*: Mit den Bezeichnungen von S. 15, S. 26 und S. 39 (s. u.) ist hier:

$$\frac{\delta}{\Delta} = \frac{M_0 - M'}{M_0} = \frac{p_0 v_2 - p' v_1}{p_0 v_2} = \frac{p_0 - p'}{p_0} + \frac{v_2 - v_1}{v_2}$$

Nach S. 26 folgt: $\frac{v_2 - v_1}{v_2} = \frac{p_0 - p'}{A_1}$, da $A_1 = A_2$ ist.

$$\frac{p_0 - p'}{p_0} = \frac{\delta}{\Delta} - \frac{p_0 - p'}{A_1}$$

und, bei der Kleinheit des zweiten Gliedes genau genug:

$$\frac{p_0 - p'}{p_0} = \frac{\delta}{\Delta} - \frac{\delta}{\Delta}\,\frac{4,62}{760}.$$

IV. Versuche.

1. Die Anordnung des Apparates war anfangs von der geschilderten verschieden und wurde nach den Ergebnissen der Versuche zu verbessern gesucht. Nach einigen Versuchen zur Bestimmung der Sättigungsgeschwindigkeit des Luftstroms in den für die Lösung angewandten Verdampfungsgefässen wurden Versuche ausgeführt, bei denen reines Wasser die Stelle der Lösung vertrat. Die Bimsteinröhre hätte dabei ihr Gewicht nicht ändern dürfen. Sie nahm jedoch bei allen einwandfreien Versuchen zu, und zwar war, wenn wir δ ihre Abnahme, Δ die Zunahme der Absorptionsgefässe nennen, δ/Δ, die als Fehler in Betracht

kommende Grösse, sehr verschieden bei sonst gleichen Bedingungen. Z. B. bei 6 Versuchen mit der Geschwindigkeit 23—26 Lit. in der Stunde:

— 0,0001
— 0,001
— 0,003
— 0,0027
— 0,0002
— 0,0007

2. Um zu untersuchen, ob diese Unsicherheit auch bei den eigentlichen Versuchen sich zeigen würde, wurden mit einer *0,947-n-Lösung* (immer nach Raoult's Zählung) von $H_2 SO_4$ einige Versuche ausgeführt, alle mit stark „übersättigter" Luft.

Geschwindigkeit (lit/Std.)	δ (in gr)	δ/Δ (in gr/gr)
24	0,0656	0,0390
24,4	0,0680	0,0382
59,5	0,0930	0,0378
30	0,0845	0,0381
71,9	0,1888	0,0387

Mittel $\frac{\Sigma \delta}{\Sigma \Delta} = 0,03839$

Also: $\frac{p_0 - p'}{p'} = 0,03816$

$i = 2,24$

Dieterici: $i = 2,13$

3. Während der nun folgenden Versuche mit *0,4524-n-Lösung* von $H_2 SO_4$ wurde nach dem vierten Versuche die Luft erst durch die beschriebene Lösung gelassen, bevor sie in den Apparat eintrat, und es wurden die oben angeführten Blechröhren bedeutend verlängert.

	Geschw. (lit/Stde)	δ	δ/Δ
1.	46,8	0,0588	0,0198
2.	30,9	0,1125	0,0184
3.	65,5	0,0808	0,0166
4.	43,1	0,0616	0,0180
5.	30	0,0981	0,0169
6.	33	0,1129	0,0168
(7.	39	0,0935	0,0149) s. u.
8.	38	0,0528	0,0167
9.	32	0,0485	0,0166
10.	38	0,0579	0,0170

Mittel von 5, 6, 8, 9, 10: $= \frac{\Sigma \delta}{\Sigma \Delta} = 0,01683$

$$\frac{p_0 - p'}{p_0} = 0,01672$$

$i = 2,05$

Dieterici (1899): $i = 2,06$

Dieterici (1897): $i = 2,01$

In der That weisen die Versuche 5–10 eine weit bessere Konstanz als die früheren auf; mit Ausnahme des siebenten, der aber von vornherein keine Beachtung verdient, weil fast alles Eis im äussern Kasten geschmolzen war, und die Uebereinstimmung mit Dieterici ist gut.

4. Die Versuche mit *0,1739-n-Lösung* zeigten nun aber bedeutend grössere Differenzen:

(Wir geben die Geschwindigkeit jetzt genauer, durch $\frac{\Delta}{T}$, an, wo T die Zeitdauer in Stunden des Versuchs bedeutet. Die Werte werden dadurch etwa 0,0046 mal so gross als die liter/Stunde).

Die Resultate ordnen sich offenbar nach den Geschwindigkeiten der Versuche an. Mit steigender Geschwindigkeit waren steigende Werte zu erwarten. Für

ein und dieselbe Geschwindigkeit ist der Fehler nicht viel grösser wie bei der vorigen Lösung.

$\frac{\Delta}{T}$	δ	$\frac{\delta}{\Delta}$
0,0791	0,02340	0,00576
0,139	0,01722	570
0,171	0,04071	598
0,179	0,02283	634
0,209	0,02786	647
0,27	0,03463	666

5. Es ist immerhin möglich, einen brauchbaren Mittelwerth abzuleiten, denn die obigen Abweichungen sind solche zwischen Versuchsergebnissen von verschiedenem Gewichte.[1]) Alle Lösungen mit derselben Geschwindigkeit des Luftstroms zu untersuchen, liefert, wenn durch die Geschwindigkeit ein Fehler hineingebracht wird, wahrscheinlich die *Differenzen* der $\delta : \Delta$ für die verschiedenen Lösungen richtig, nicht aber die *Verhältnisse*, welche gerade interessieren. Es lag sehr nahe, den (bei den Versuchen mit 0,947-n-Lösung, welche noch mit roheren Mitteln angestellt waren, unauffällig gebliebenen) Einfluss der Geschwindigkeit durch die bei grösserer Geschwindigkeit mehr und mehr merkliche Druckabnahme und Volumenvergrösserung der durchgeleiteten Luft in der Bimsteinröhre zu erklären. Es musste dann aber auch bei Ersatz der Lösung durch reines Wasser bei grösseren Geschwindigkeiten eine Verdampfung aus der Bimsteinröhre, also eine Gewichtsabnahme derselben, zu constatieren sein. Deshalb wurden nun die Vorversuche mit dem inzwischen in der angegebenen Weise veränderten Apparat wieder aufgenommen.

---

*) Man erhält $\frac{\Sigma \delta}{\Sigma \Delta} = 0{,}006176$; $\frac{p_0 - p'}{p_0} = 0{,}00614$, $i = 1{,}96$

Dieterici (97): $i = 1{,}72$

" (99): $i = 2{,}01$

6. Es ergab sich dabei mit derselben Röhre, welche die gut übereinstimmenden Versuche mit der 0,4524-n-Lösung geliefert hatte, und welche bei allen Versuchen mit 0,1739-n-Lösung gebraucht worden war:

$\frac{\Delta}{T}$	δ	$\frac{\delta}{\Delta}$
0,098	— 0,0086	— 0,0015
0.277	— 0,0074	— 0,0013

also eine Zunahme der Röhre. Die Differenz für verschiedene Geschwindigkeiten war viel kleiner als die erwartete; bei demselben Unterschied des $\frac{\Delta}{T}$ war bei der vorigen Lösung eine Verschiedenheit des $\frac{\delta}{\Delta}$ von 0,0008 beobachtet worden.

Es liegt nahe, diese Werthe bei den Lösungsversuchen als Correction einzuführen, indem man die dort erhaltenen $\frac{\delta}{\Delta}$ um die hier gefundenen vergrössert.

Man erhielt so für 0.947-n-Lösung:

$$\frac{p_0 - p'}{p'} = 0,0395;\ i = 2,32$$

Für 0,4524-n-Lösung: $\frac{p_0 - p'}{p'} = 0,0181;\ i = 2,22$

Für 0,1730-n-Lösung: i = 2,4! Man sieht, wie viel von der Zulässigkeit dieser Correction abhängt.

Eine andere Röhre, welche gleichzeitig mit der ersten angefertigt worden war, jetzt frisch ausgespült wurde, ergab weder Zu- noch Abnahme:

$\frac{\Delta}{T}$	δ	$\frac{\delta}{\Delta}$
0,267	0.0006	0,00012

Nun wurde vermuthet, dass mitgerissene Theilchen der früher untersuchten Schwefelsäure-Lösungen die erste Röhre

verunreinigt haben mochten; auch sie wurde frisch durchgespült und ergab bald darauf:

0,196	— 0,0243	— 0,0029
0,198	— 0,0253	— 0,0055
0,207	— 0,0034	— 0,0008
0,595	— 0,0094	— 0,0012

Es scheint also, als ob die Absorption des Wassers in den Röhren allmählich konstant würde.

7. Zu ihrer Erklärung kann man verschiedene Thatsachen heranziehen, von denen jedoch keine ausreicht, um eine vollständige Deutung der Erscheinung zu ermöglichen.

Die Erscheinung kann aus dem Satze von Thomson folgen, wonach eine concave Wasseroberfläche einen geringeren Dampfdruck hat, als eine convexe. Poröse Körper mit scharfen Spalten verdichten deshalb an ihrer Oberfläche gesättigten und sogar untersättigten Wasserdampf, denn eine dünne, an ihrer Oberfläche entstehende Wasserhaut hat eben die Bedingung zum Wachsen.

Darauf beruht die Wasseranziehung von Saiten, Haaren, Federspulen, Stricken, Gelatine, Wolle, Baumwolle und vieler feiner Pulver nach van der Mensbrugghe.[1]) Ob diese Erklärung aber für die Bimsteinstücke, die lange im Wasser gelegen haben, nachdem die Luft ausgekocht war und sie untergesunken waren, zutrifft, ist zweifelhaft. Ferner musste man annehmen, dass der Vorgang von der Anzahl und durchschnittlichen Form der kapillaren Spalten abhängt, auch davon, ob diese und wie stark sie durch Wassertropfen verdeckt sind; danach kann man etwa durch Schütteln die Stärke der Absorptionskraft der Röhre ändern, gelegentlich aber auch eine Anzahl übereinstimmender Versuche erhalten.

Für diese Auffassung sprechen auch die Erfahrungen Walker's, der die Einführung von Watte- und Asbest-Pfropfen in die Leitung versucht hat und davon abräth.

---

[1]) Bull. Ac. Belg. (3) 19. 1890.

Eine andere Annahme war die, dass auf dem Bimstein, obwohl das von ihm abgegossene Wasser nach Ausweis der Leitungsfähigkeit genügend rein war, (siehe oben S. 32) sich eine Lösungshaut bildete, welche concentriert genug war, um den Wasserdampf in dem angegebenen Grade anzuziehen; welche also etwa 0,04 normal war und dieselbe Rolle spielt, wie die Wasserhaut auf Glas von Warburg und Ihmori, deren Bildung möglicherweise auch an der Erscheinung betheiligt war.

Auch die von Bunsen angenommene kapillare Gasabsorption konnte in Frage kommen. Da hier ganz andere Verhältnisse als bei Bunsen vorliegen, so hätte diese Annahme neue Untersuchungen erfordert.

Eine Temperaturdifferenz könnte die Zunahme der Bimsteinröhre veranlassen, wenn nämlich der Luftstrom in den Lösungsgefässen eine um 0,005 höhere Temperatur besass als in der Bimsteinröhre. Nichts berechtigt zu dieser Annahme.

Endlich ist zu bemerken, dass der ganze Vorgang dadurch fast unübersehbar compliciert wird, dass der Luftstrom fortwährenden Druckschwankungen unterliegt. Wenn auch die von der Pumpe und dem Regulator herrührenden durch das eingeschaltete Luftkissen ziemlich gedämpft waren, so sind doch die durch die aufsteigenden Blasen in den Verdampfungsgefässen selbst erzeugten nicht zu beseitigen. Adiabatische Compressionen erzeugen bekanntlich bei einer mit Wasserdampf erfüllten Luft neue Verdampfung, die Dilatationen erzeugen Verdichtung. Ob die beiden Wirkungen einander aufheben, ist unsicher. In Folge der geschilderten Unregelmässigkeiten wurde die *Benutzung von Bimsteinröhren aufgegeben.*

V. Neue Versuchsanordnungen und ihre Ergebnisse.

1. Den wirklichen Dampfdruck des Wassers kann man also wohl nicht an benetzten Körpern, sondern nur an einer dickeren Wasserschicht selbst sicher erwarten. Aber ein Strömen über einer ebenen Flüssigkeits-Oberfläche wird meist die Sättigung nicht verbürgen; man müsste dann den Weg des Luftstromes sehr lang machen, und dem stehen Schwierigkeiten der Einrichtung und das Bedenken gegenüber, dass auch eine sehr grosse Wandfläche die mit der Condensation verbundenen Unregelmässigkeiten hervorbringen kann.

Das Wassergefäss muss also kurz und gedrungen sein, und auf dem kurzen Wege muss doch eine völlige Sättigung erzielt werden.

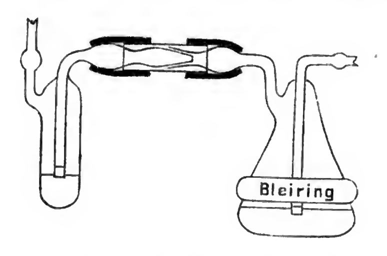
Das schien sich mit dem *Durchleiten in Blasen* erreichen zu lassen, das bisher der damit verbundenen Druckabnahme halber vermieden worden war. Diese aber lässt sich sowohl mit dem Kathetometer als während des Durchganges der Luft mit dem Manometer mit genügender Genauigkeit messen und kann durch Versuche mit Wasser in den Lösungsgefässen auch controlliert werden.

So wurde denn die Einrichtung der Versuche in der folgenden Weise verändert.

2. *Wassergefäss.* Etwa 9 cm Wasser befanden sich in einer *röhrenförmigen Waschflasche* von 7—8 cm Länge,[1]) in der die Luft beim Durchgang eine Druckdifferenz zu überwinden hatte, die mit dem Manometer bei den benutzten Geschwindigkeiten wenig grösser gefunden wurde, als die statische, d. i. die Höhendifferenz zwischen dem Meniskus in der Eintrittsröhre und dem unteren Ende derselben; letztere betrug 6—8, erstere 8—10 mm.

[1]) Liebig'sche Kugelapparate wurden der Unsicherheit der durch sie erzeugten Druckdifferenz halber vermieden.

3. Bei der Kürze des Weges, den die Luft in dieser Flasche zurücklegte, durfte man nicht wagen, sie vorher zu erwärmen. Es musste daher die Flasche an das letzte Verdampfungsgefäss durch eine *im Eiswasser liegende Verbindung* angeschlossen werden; diese musste möglichst kurz sein, den Eintritt von Wasser oder Wasserdampf von aussen unmöglich machen; auch durch die Oeffnung — nach Beendigung des Versuchs zum Zwecke der so genauen Wägung — durfte keine Feuchtigkeit ins Innere gebracht werden. Die Ausgangsröhre des zweiten Lösungsgefässes



und die Eintrittsröhre des Wassergefässes besassen deshalb wulstartige Erweiterungen und endeten in zwei gut ineinander passende Schliffstücke; während die letzteren ohne Einfetten ineinander geschoben wurden, wurden die Wülste durch eine über die Schliffverbindung gezogene Röhre und zwei Stückchen Gummischlauch so eng verbunden, dass die Röhre beiderseits fest am Glas anlag.

3. *Gleichmässige Temperatur.* Auf die Erreichung einer gleichmässigen Temperatur in dem inneren Kasten wurde jetzt besondere Sorgfalt verwendet. Die Lösungsgefässe, die jezt niedriger gewählt werden mussten, standen auf einem flachen Behälter von 9 cm Höhe, der auf dem Boden des Kastens ruhte, oben mit einem Drahtnetz verschlossen war und stets Eis enthielt. Sie wurden durch überlegte Bleiringe darauf festgehalten und konnten, indem man

mittels angelötheter Blechstreifen den Behälter hob und auf einfache Weise an dem Kasten befestigte, bequem in eine solche Lage gebracht werden, dass die oben beschriebene Verbindung mit dem Wassergefässe ausserhalb des Eises hergestellt oder gelöst werden konnte, während die Lösungsgefässe doch noch fast ganz im Eise standen. Das letztere ist von Wichtigkeit; denn sonst verändert sich der Zustand (die Feuchtigkeit) der Wände der Gefässe und der Gleichgewichtszustand ist gestört. Die Lösungsgefässe waren unter einander, und das Wassergefäss war mit der nach den Absorptionsgefässen führenden Röhre durch Gummi verbunden. Die letztere Verbindung lag *ausserhalb des Eiswassers.* Stets stiess dabei Glas an Glas. Das erste Verdampfungsgefäss schloss sich an die im äussern Kasten befindlichen Blechröhren mit einem Gummischlauch an, der durch die Wand des innern Kastens wasserdicht hindurchging.

Ausserdem wurde jetzt nur *künstliches* in der städtischen Brauerei in Jena aus Leitungswasser hergestelltes Eis angewandt, im äussern Kasten festgestopft, im innern in einer Mischung mit dem Leitungswasser selbst. Auf einen Rührer wurde verzichtet; man glaubte eine bessere Temperaturgleichheit durch einen dicken Brei von Eis und Wasser zu erzielen. Auch kam es nicht darauf an, ob die Temperatur im Kasten überall dieselbe war, sondern nur die Durchschnittswerthe an den ziemlich grossen Oberflächen der Gefässe mussten dieselben sein. Der erwähnte am Boden liegende Behälter war voll Eis und dasselbe schwamm im Kasten so eng gedrängt, dass man gerade noch die Gefässe darin bewegen konnte.

4. Da die neuen Einrichtungen verlangten, dass man vor und nach dem Versuche an den innern Kasten gelangen konnte, so wurde dieser so hoch verlegt, dass sein Rand mit dem äussern gleich hoch war, und darauf verzichtet, ihn durch eine darüber liegende Eisdecke zu schützen. Gleichzeitig wurde der Wärmeschutz verbessert, indem

mehr Watte (in Kissen genäht) zum Ueberdecken verwendet und die bisher gebrauchte Kiste in eine grössere von 110.104.98 cm gestellt wurde, die mit Sägemehl gefüllt war. Die verbindenden Röhren wurden mit Alkohol und heissem destillirten Wasser gereinigt, ebenso die Gefässe für die vorgeschaltete Lösung. Die eigentlichen Lösungsgefässe und das Wassergefäss wurden mit heisser Natronlauge, darauf mit Königswasser gereinigt und mit heissem destillirten Wasser oft nachgespült.

5. Das Wassergefäss wurde zuerst gegen ein anderes von gleicher Form und von gleichem Glas- und Gesammtgewicht, also gleichem Volumen, gewogen, wobei beide geöffnet waren; während des Versuchs war das Gegengewicht geschlossen. Nach einem unbefriedigenden Versuch, dasselbe statt mit Wasser mit Anilin gefüllt zu benutzen, welches die Dichte 1,027, also bei gleichem Gewicht nahe das Volumen des Wassers, und einen hohen Siedepunkt besass, wurde dazu übergegangen, das Wassergefäss ohne Gegengenwicht zu wägen und aus der Kenntnis seines Volumens, nach Bestimmung der Dichtigkeit des Grätheglases zu 2,53, und aus der beobachteten Temperatur der Waage und dem Barometerstande die Veränderung des Auftriebs zu berechnen. Das Wassergefäss bestand wieder aus Schott'schem Grätheglase, trotzdem wurde es längere Zeit mit heissem destillirten Wasser behandelt.

Die Waage wurde später auch gegen äussere elektrische Einflüsse geschützt; das zu wägende Gefäss wurde nach dem Abtrocknen mit einem reinen Tuch geschlossen in die zum Ausgleich mit der Zimmertemperatur geöffnete Waage gehängt, nachdem es vorher schnell mit einer Flamme übergangen war, um die Elektrizität zu entfernen. Dann gab die Wägung stets sehr sichere Resultate.

Im Uebrigen wurde wie bei den früheren Versuchen verfahren.

6. Es wurde mit den *Controllversuchen* begonnen, *bei denen sich auch in den Lösungsgefässen reines Wasser befand,* ebenso wie im Wassergefässe.

Letzteres zeigte dabei immer eine **Abnahme.** Heisst diese wieder δ, die gleichzeitige Zunahme der Absorptionsgefässe Δ, so war δ/Δ bei den ersten Versuchen gleich

0,0048 bis 0,0021.

Die starke Abnahme dieses dritten von 3 mit Wasser gefüllten Gefässen wurde zunächst auf das *Mitreissen von kleinen Tröpfchen* zurückgeführt. Obwohl es kaum möglich war, dass ein Tröpfchen als solches das Gefäss verliess, so konnte es doch in der aufsteigenden Röhre an eine Stelle geschleudert werden, die wärmer als 0° war und wo es verdampfen musste. Daher wurden in die Ausgangsrohre des Gefässes Kugeln eingefügt, in denen die emporgeschleuderten Tröpfchen sich fangen sollten; diese Kugeln befanden sich noch völlig im Eis-Wasser. Es wurden stets 4—5 Versuche hinter einander angestellt, ohne irgend etwas an der Einrichtung zu ändern; dann wurde gewöhnlich das Eis innen und aussen erneuert und die Lösungsgefässe und das Wassergefäss neu gefüllt. Vor dem ersten Versuche jeder Serie und zwischen den einzelnen Versuchen wurde der Luftstrom fortwährend unterhalten, ohne dass das Wassergefäss und die Absorptionsgefässe eingeschaltet waren; statt des ersteren vermittelte ein anderes, auf demselben Schliff passendes, die Verbindung von den Lösungsgefässen zur Gasuhr.

Die ersten beiden Serien waren die folgenden:

δ	$\frac{\delta}{\Delta}$	$\frac{\Delta}{T}$	T
0,00500	0,00169	0,133	22,1
793	201	109	36,2
635	131	112	43,2
860	189	106	43,0
0,01314	0,00246	0,111	47,9
1078	279	107	35,9
0757	339	093	23,9
1152	292	082	48,1

(T ist wieder die Zeitdauer des Versuchs in Stunden.)

Die „vorgeschaltete“ Lösung war bei der ersten Reihe vielleicht nicht mehr übersättigend gewesen, da die Temperatur des Leitungswassers gesunken war; bei der zweiten Reihe war deshalb eine verdünntere gewählt worden; bei dem letzten Versuche derselben war sie sogar stark übersättigend. Da der Mittelwerth der zweiten Reihe höher lag als der der ersten, wurde nochmals eine Reihe mit der zuvor benutzten vorgeschalteten Lösung gemacht, die aber nun auch einen der zweiten Reihe sehr naheliegenden Werth lieferte. Auch mit der Geschwindigkeit ergiebt sich kein Zusammenhang der Werthe von $\frac{\delta}{\Delta}$, und es war weder die Grösse dieser Werthe, noch ihre Unregelmässigkeit zu erklären. Die letztere war viel grösser, als dass sie vom benutzten Gewichtssatze herrühren konnte, der genau geprüft worden war. Jedoch war eine Erklärung dieser Erscheinung nothwendig, da es sich darum handelte, ob und wie man die bei diesen (Wasser-Wasser-)Versuchen gefundenen Werthe für $\frac{\delta}{\Delta}$ bei den eigentlichen (mit Lösung und Wasser angestellten) Versuchen als Correction einführen musste.

7. Theoretisch hätte man wohl eine Abnahme des Wassergefässes erwarten können, die der Druckdifferenz der Luft vor und nach dem Durchgang durch das Wassergefäss entsprach; also da der Luftdruck ungefähr 1000 cm beträgt und ihr Druckunterschied, wie oben angegeben, zu 0,9 cm beobachtet wurde, hätte man

$$\frac{\delta}{\Delta} = 0{,}0009$$

erwarten müssen.

8. Eine *Auflösung des benutzten Gerätheglases* fand nicht statt. Es wurden 2 Gefässe aus diesem Glase von sehr nahe gleichem Volumen mit Schrotkörnern gefüllt und zugeschmolzen, wobei ihnen der Bequemlichkeit halber auch

gleiches Gewicht gegeben wurde. Davon wurde dann eins 88 Stunden in das Eiswasser gelegt. Darauf zeigten die Gefässe bis auf einige $^1/_{100}$ mg denselben Gewichtsunterschied wie vorher.

9. Zur Erklärung wurden schliesslich *Temperaturdifferenzen* herangezogen. Ein Temperaturunterschied von 3° verändert bei 0° den Dampfdruck etwa um 1 mm Hg, oder die relative Aenderung beträgt 0,22. Der durchschnittlich erhaltene Werth von $\frac{\delta}{\Delta}$ könnte bereits durch eine Temperaturdifferenz von 0,033° hervorgebracht werden, um so viel musste das Wassergefäss wärmer sein.

10. Zu dieser Temperaturdifferenz konnte eine Schwierigkeit der neuen Versuchsanordnung Anlass geben. Vor Beginn des Versuchs hat das Wassergefäss Zimmertemperatur. Man kühlte es ab durch *vorheriges Eintauchen in das Eiswasser*, wobei es mit durch Gummischlauchstückchen befestigten Glasstäbchen verschlossen war. Freilich darf der Gummi dabei nicht nass, also das Gefäss nicht völlig eingetaucht werden. Diese Zeit der Abkühlung wurde ohne merkliche Wirkung zwischen 5 und 30 Min. gewählt; dass das Eintauchen allein keine Gewichtsänderung (wegen ungenügenden Verschlusses) bewirkte, konnte gezeigt werden. Es wurde bei einigen Versuchen auch nach der Herstellung der Verbindung einige Zeit gewartet, bevor die Saugpumpe einsetzte, ohne dass die Abnahme des Gefässes dadurch geringer wurde.

11. Ferner konnten die *Lösungsgefässe* eine *niedrigere* Temperatur haben als das Wassergefäss, weil sie auf dem Drahtnetz standen, an das sich das Eis durch seinen Auftrieb von unten anpresste, während das Wassergefäss nicht so tief herabreichte; der Schmelzpunkt des Wassers wird durch den Druck herabgesetzt. Es wurde daher der Eisbehälter mit einem doppelten Netze versehen, das untere schloss das Eis ab, auf dem oberen standen die Lösungs-

gefässe, dieser Behälter wurde bei den folgenden Versuchen gebraucht.

12. Die Druckabnahme und Ausdehnung der Mischung von Luft und Wasserdampf, wie sie beim Durchgang jeder Blase in allen Waschflaschen vor sich geht, wurde bisher immer als ein *isothermischer* Vorgang betrachtet. Dann bedingt sie eine der Volumenvergrösserung entsprechende Verdampfung aus dem Inhalte der Waschflasche. Betrachtet man den Vorgang nun aber als *adiabatischen*, so findet eine Condensation statt in Folge der aus der Gleichung für die adiabatische Zustandsänderung leicht zu berechnenden Abkühlung. In jeder Blase wiederholt sich dann im kleinen das Experiment, durch das R. v. Helmholtz die Dampfdrucke der Lösungen zu bestimmen suchte.

Nun brauchte der Vorgang nicht ganz adiabatisch zu sein, es war aber nicht unwahrscheinlich, dass er wenigstens nicht ganz isothermisch verlief, und dass die bei der Ausdehnung nothwenige Wärme während der kurzen Zeit des Durchgangs durch die Flüssigkeit wenigstens nicht ganz bis ins Innere der Blase gelangen konnte. Es konnte also, wenn etwa die in die Flasche *eintretende Luft gesättigt war*, eine *Condensation eintreten;* nimmt man nun an, dass die meisten Tröpfchen herabfielen, und nicht so weit mitgeführt wurden, bis die Luft wieder 0° angenommen hatte, so musste sie *nach Passieren der Waschflasche ungesättigt* sein. Nun war die Druckabnahme in den verschiedenen Flaschen verschieden, sie mochte im ersten Lösungsgefäss meist 2 cm, im zweiten 1 cm, im Wassergefäss 0,9 cm betragen haben. Dazu kam, dass der Temperaturausgleich in den Flaschen, ihrer verschiedenen Form wegen, ganz verschieden vollkommen sein konnte. War nun die Druckabnahme in den beiden ersten Flaschen sehr wenig isothermisch, so musste Luft, zwar von 0°, aber bei einer niedrigeren Temperatur gesättigt in die dritte, das Wassergefäss, eintreten, welches seiner Form nach vielleicht besser den Ausgleich der Wärme gestattete.

als die beiden ersten Gefässe. Aus ihm musste also Wasser verdampfen und zwar entsprechend der zur Erklärung der Versuche nothwendigen Temperaturdifferenz von 0,033°, die in das Wassergefäss eintretende Luft musste bei einer Temperatur gesättigt sein, die um 0,033° tiefer lag als die, bei der die austretende Luft gesättigt war. Dies war sehr wohl denkbar, da die für völlig adiabatischen Durchgang berechnete Abkühlung im ersten Lösungsgefäss etwa 0,2° betrug.

Ob diese Erklärung richtig war, musste jedenfalls untersucht werden; denn in diesem Falle durften die Werthe von $\delta : \varDelta$, die aus den eigentlichen (Lösung-Wasser-) Versuchen zu erhalten waren, nicht in der Weise verbessert werden, dass man von den bei der Lösung erhaltenen $\delta : \varDelta$ den Werth dieser Grösse bei den Wasser-Wasser-Versuchen abzog, wozu man leicht geneigt war. Ferner ergab sich, dass, falls beim Durchgange durch eine Waschflasche selbst der Temperaturausgleich so unvollkommen war, dann der materielle Ausgleich, die Herstellung des richtigen Dampfdrucks, noch unvollkommener sein konnte. Zwar hatten die früher angestellten Versuche über die Sättigungsgeschwindigkeit ein sehr günstiges Resultat ergeben, aber gerade die hier erwünschte letzte, feinste Ausgleichung konnte vielleicht erst sehr langsam erreicht werden, während sie sich den früheren gröberen Versuchen entziehen musste. Endlich hätte der unvollkommene Temperaturausgleich bei den eigentlichen, mit Lösungen angestellten Versuchen eine höchst schädliche Wirkung der Condensations- und Verdampfungswärme bewirken müsssen.

13. Um nun die obige Hypothese zu untersuchen, wurden eine Anzahl Versuche, wieder mit Wasser in den Lösungsgefässen, ausgeführt, bei denen nur im ersten Gefäss eine plötzliche Druckabnahme vorhanden war, während im zweiten die eintretende Röhre nicht völlig in das Wasser eintauchte, aber die einströmende Luft doch so nahe am Wasser vorbeistrich, dass man vielleicht an-

nehmen konnte, sie werde sich sättigen. Diese Versuche ergaben jedoch dieselben Resultate wie früher, nur dass der Mittelwerth von $\frac{\delta}{\Delta}$ ein wenig höher lag:

0,00357
0,00311
0,00320
0,00331

Sie konnten jedenfalls keine Entscheidung bringen.

14. Eine solche wäre möglich gewesen durch Versuche, bei denen sich sowohl in den Lösungsgefässen wie im Wassergefäss *dieselbe Lösung* befand. In diesem Falle war eine Abkühlung nicht im Stande, Condensation hervorzubringen. Es war daher im dritten, gewogenen Gefässe keine Abnahme zu erwarten, wenn die versuchte Erklärung richtig sein sollte; eher eine Zunahme, weil die etwa bei 0° über Wasser gesättigte aus den Blechröhren tretende Luft in den beiden Lösungsgefässen vielleicht nicht alle überschüssige Feuchtigkeit abgab.

Jedoch wurde hier eine sichere Entscheidung vereitelt, und zwar wegen der gegenüber den früheren noch bedeutend grösseren Unsicherheit der Resultate, die mit den Lösung-Lösung-Versuchen erhalten wurden. Es war

$$\frac{\delta}{\Delta} = +\ 0,0025$$
$$-\ 65$$
$$+\ 19$$
$$-\ 16$$
$$+\ 23$$

Vielleicht erzeugt das Umherspritzen von Tropfen der Lösung an die Wände in einem Gefäss, das bald abgekühlt, bald wieder auf Zimmertemperatur gebracht wird, und dessen Wände viel eher die Temperatur der Umgebung annehmen als die darin enthaltene Flüssigkeit, Stellen verschiedener Concentration und ergiebt dadurch die beobachteten Unregelmässigkeiten.

15. Trotzdem auch hier die Aufklärung ausgeblieben war, wurde auf folgende Weise eine Fortführung der Untersuchung angestrebt. Die Gewichtsabnahme des dritten von von 3 mit Wasser gefüllten Gefässen zeigt, dass die Luft vor dem Eintritt in das dritte Gefäss einen geringeren Wassergehalt als nachher besitzt. Sie sollte beide Male etwa denselben haben. Daher:

liegt der Fehler entweder in den Lösungsgefässen, die z. B. entsprechend der vorigen Annahme keine völlige Sättigung bewirken;

oder im Wassergefäss, wo z. B. ein Mitreissen kleinster umhergespritzter Tröpfchen immerhin denkbar ist.

Im ersten Falle hätten die eigentlichen (Lösung-Wasser-) Versuche mit einer aus Lösung-Lösung-, im zweiten mit einer aus Wasser - Wasser - Versuchen genommenen Correction versehen werden müssen. Nun war es bisher nicht zu entscheiden, ob der erste oder der zweite Fall eintritt, oder ob beide zugleich stattfinden. Man kann daher nur möglichst dafür sorgen, dass die theoretischen Ursachen des einen der beiden Fehler unwirksam gemacht werden. Wir können also dahin streben, dass aus den Lösungsgefässen Luft austritt, die den Dampfdruck von deren Inhalt bei 0° hat.

Dass eine Waschflasche den Dampfdruck der Luft, die durch sie hindurchgeht, im Sinne ihrer Füllung und deren Temperatur sehr merklich beeinflusst, ist natürlich zweifellos. Wenn man nun eine genügend grosse Zahl Waschflaschen hinter einander schaltet, bei denen die Druckabnahme stets dieselbe ist, so muss schliesslich ein Grenzzustand der durchgehenden Luft erreicht werden, der sich durch weitere angehängte Flaschen nicht mehr verändert. Dieser Zustand muss bei Lösungen von nicht allzu geringer Concentration dem Dampfdrucke derselben entsprechen. Bei Wasser kann er nach der unter 12 angeführten Vermuthung davon verschieden sein.

Macht man aber das letzte gewogene Gefäss, das Wassergefäss, den andern an Form und Grösse gleich, so wird es in gleichem Grade den Wärmeaustausch gestatten, wie die früheren, also bei der gleichen Druckdifferenz dieselbe Abkühlung bewirken, so dass die durchgehende Luft bei einem Wasser-Wasser-Versuch bei derselben Temperatur (unter 0°) gesättigt in das Gefäss eintritt, zu der sie beim Durchgang wieder abgekühlt wird, so dass also das Wassergefäss keine Abnahme zeigt.

Beobachtet man dennoch eine Abnahme, so „liegt der Fehler im letzten (Wasser-)Gefäss."

Letzte Versuchs - Anordnung.

16. Daher wurde nun folgende Einrichtung getroffen: Es wurden *4 Lösungsgefässe* genommen (statt der bisher gebrauchten 2), die *sämmtlich dieselbe Form erhielten, die das Wassergefäss bisher gehabt hatte* und auch jetzt behielt. Sie wurden zu je zweien zusammengeschmolzen. Auch das Wassergefäss wurde jetzt verdoppelt und beide Theile an einander geschmolzen. Da die Lösungen von der Seite eingefüllt werden sollten, von der die Luft eintritt, so wurde in die Verbindungsröhre je zweier zusammengeschmolzenen Lösungsgefässe ein seitliches Ansatzröhrchen eingefügt, das während des Versuchs mit Gummi und Glas geschlossen war.

Weil die Luft in dem Wassergefäss bei dieser Anordnung wieder einen langen Weg innerhalb des Eises zurückzulegen hatte, wie früher in der Bimsteinröhre, so durfte man die Verbindung wieder nach aussen verlegen; es war eine einfache Schliffverbindung und wurde jetzt etwas gefettet, aber das Fett vor der Wägung gründlich entfernt. Sonst wurden die Versuche in gleicher Weise ausgeführt, wie die zuletzt beschriebenen. Die Resultate waren die folgenden:

δ	$\frac{\delta}{\Delta}$	$\frac{\Delta}{T}$	T
— 0,00027	— 0,00008	0,128	26,0
+ 0,02111	+ 0,00458	0,122	35,8
0,01762	641	095	29,0
0,02033	581	087	40,4
0,0190	42	051	87,7
0,01970	307	144	44,5
0,01960	382	147	35,0

Diese Werthe sind fast alle grösser als die früher für $\frac{\delta}{\Delta}$ erhaltenen. Die grossen Verschiedenheiten sind auffallend. Es ist wahrscheinlich, dass, wie schon früher erwähnt, die Bedeckung der Innenwände im Wassergefäss mit Feuchtigkeit diese Unsicherheit erzeugt, und dass jetzt, wo die Wandfläche in Folge der Verdoppelung des Wassergefässes grösser ist, die Unsicherheit verdoppelt erscheint. Auch ist bei dem ersten Versuch und demnächst bei dem vorletzten die Abnahme am geringsten; in beiden Fällen war das Gefäss neu und die Wandfläche noch trocken, so dass die Abnahme des Gefässes durch die Wasseransammlung an der Wand verdeckt wurde. Die Versuche beweisen jedenfalls, dass der Fehler in der obigen Bezeichnungsweise „im letzten Gefäss liegt."

Also war das so erhaltene $\frac{\delta}{\Delta}$ von dem bei den eigentlichen (Lösung-Wasser-)Versuchen erhaltenen abzuziehen. Wie aber diese Abnahme zustande kommt, ist mit einiger Sicherheit zu sagen unmöglich.

17. Die Genauigkeit der letzten Versuchsanordnung war offenbar zu gering, um damit die eigentlichen Versuche anstellen zu können. Es hätte zu der früheren Anordnung zurückgegriffen werden können. Jetzt schien auch für diese bewiesen, dass, wenn man mit ihr erst Wasser-Wasser-, dann Lösung-Wasser-Versuche machte, man das bei den

ersteren erhaltene $\frac{\delta}{\Delta}$ von dem bei den zweiten erhaltenen abzuziehen hatte, um die richtigen Werthe zu bekommen.

18. Aber die Genauigkeit auch dieser früheren Versuche war zu gering. Wenn man je zwei kleinere und je zwei grössere Werthe fortliess, so lagen die damals bei den Wasser - Wasser - Versuchen erhaltenen Werthe sämmtlich zwischen 0,0019 und 0,0029; die Abweichung des Mittels von diesen Werthen war also 0,0005. Der mögliche Fehler geht aber 2 mal in das Resultat ein, weil er sowohl bei den Wasser-Wasser-, als bei den eigentlichen Versuchen vorkommen kann. So ergiebt sich, dass die einzelnen Versuche nur bis auf 0,005 mm Hg genau gewesen wären.

19. Unter diesen Umständen konnte man nicht wagen, mit der „Methode der Mitführung“ in den hier benutzten Formen derselben die geplante Untersuchung so verdünnter Lösungen vorzunehmen, dass man die eingangs erwähnten Absichten: die Prüfung der Lösungstheorieen, oder auch nur den Vergleich mit dem vorhandenen Zahlenmaterial für Lösungen *unter normaler Concentration*, hätte ausführen können.

VI. Kurze Zusammenfassung des Inhalts dieser Arbeit.

Es werden die ausgeführten und vorgeschlagenen Messungen der Dampfspannungserniedrigungen wässeriger Lösungen methodisch erörtert und die Resultate für die verdünntesten Lösungen besprochen.

Die „Methode der Mitführung" wird auf ihre Fehlerquellen untersucht, von denen eine bei der bisherigen Anwendung dieser Methode schädlich gewesen zu sein scheint.

Es werden Anordnungen, bei denen der Fehler entweder beseitigt oder gemessen werden soll und die damit ausgeführten Versuche zur Controlle der Methode beschrieben; die Genauigkeit ihrer Ergebnisse ist nicht genügend, um geringere als normale Concentrationen zu untersuchen.

Lebensgang.

Am 10. October 1876 als Sohn des Kaufmanns Richard Eppenstein in Breslau geboren, wurde ich daselbst am Gymnasium zu St. Johannes unter Leitung des Herrn Prof. *C. F. W. Müller* unterrichtet, wo ich um Ostern 1894 die Abgangsprüfung bestand. Ich besuchte die Universitäten Heidelberg, Breslau, Wien und Jena und nahm Teil an den Vorlesungen und Uebungen der Herren

Abbe, Auerbach, Auwers, Boltzmann, v. Escherich, Eucken, Exner, Kuno Fischer, Frege, Gegenbauer, Hintze, Knopf, Koenigsberger, Krafft, Lenard, Liebmann, Linck, London, Mach, O. E. Meyer, V. Meyer, Quincke, Rosanes, Straubel, Sturm, Thomae, Tuma, Winkelmann.

Allen genannten Herren bin ich zu grossem Danke verpflichtet.



